N° D'ORDRE : 320

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

René PORNIN

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur les chlorophosphazènes oligomères et polymères

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. Ch. SADRON — *Président*

A. MAILLARD, J. PARROD — *Examinateurs*

G. CHAMPETIER — *Invité*

N° D'ORDRE : 320

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

René PORNIN

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur les chlorophosphazènes oligomères et polymères

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. Ch. SADRON		*Président*
A. MAILLARD J. PARROD	}	*Examinateurs*
G. CHAMPETIER		*Invité*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen

Professeur G. MILLOT

Doyens Honoraires

A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN

Professeurs Honoraires

P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, L. BOUNOURE, H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, Ch. SADRON, E. TERROINE, Y. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON

Maître de Conférences Honoraire

R. WEIL

Professeurs

MM.	G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
	H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
	A. ROUSSEL	T.	Calcul dif. et intégral et théorie des fonctions
	H. FORESTIER	T.	Chimie générale
	J. ROTHE	T.	Physique du globe
	P. LACROUTE	T.	Astronomie
	J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expériment
	A. MAILLARD	T.	Physicochimie du pétrole
	S. GORODETZKY	T.	Physique gén. et Phys. nucléaire
	L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
	J. BYE	T.	Chimie minérale et chimie physique
	R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle	M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
MM.	S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
	P. JOLY	T.	Biologie générale
	H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
	F. CUER	T.	Physique gén. et physique corpusc.
	G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
	R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
	H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
	R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle	GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
MM.	S. NIKITINE	T.	Physique générale
	F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
	B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
	J. BRENET	T.	Electrochimie
	G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
	Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
	A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
	R. CERF	T.	Physique générale
	J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
	P. TAGLANG	T.	Physique
	J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
	J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
MM.	A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
	J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie
	R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
	A. ROCHE	T.T.P.	Physique du globe
	L. HIRTH	T.	Microbiologie
	J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
	A. SIGOT	P.S.G.	Zoologie
	J. COGNE	T.T.P.	Géologie
	A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
	A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
	P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
	J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
	J. PARROD	T.T.P.	Chimie
	R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme	D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
MM.	M. DAUNE	P.S.C.	Physique
	J.P. ADLOFF	P.S.C.	Chimie nucléaire
	D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes math. de la Physique
	G. LAPRAZ	P.S.C.	Botanique
	M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
	E. DANIEL	P.S.C.	Physique
	P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
	J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
	P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
	G. REEB	T.	Topologie
	G. NORGUET	T.	Analyse supérieure
	R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
	J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme	M. BRINI	P.S.C.	Chimie
MM.	G. PERNY	P.S.C.	Physique
	R. BARO	P.S.C.	Physique
	R. DURANTON	P.S.C.	Botanique
	R. WEISS	P.S.C.	Chimie
	P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie

Professeurs associés

M.	W. FARRAND	Géologie	
M.	PATTERSON	Physicochimie macromoléculaire	

Maître de Conférences

MM.	H. DANAN	Physique	
	J. LERAY	Physique	
	J.P. SCHWING	Chimie	
	M. SIESKIND	Physique	
	G. MONSONEGO	Physique mathématique	
	P. GABRIEL	Mathématiques	
	A. CLAUSS	Chimie	
Mme	Chr. WINTER	Physique	
M.	P.A. MEYER	Mathématiques	
MM.	G. WEILL	Physique	
	J.P. EBERHART	Minéralogie	
	R. PMNES	Physique théorique	
Mme	CAGNIANI D.	Chimie	
MM.	E. FOLLENIUS	Zoologie	
	J. LUCAS	Géologie	
	X. FERNIQUE	Mathématiques	
	J. STREITH	Chimie	
	J. WEIL	Chimie biologique	
	M. DEMAZURE	Mathématiques	

Maître de Conférences associé

M.	V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire

M. G. SAINT-PE

A ma femme

A Philippe, mon fils

A mes parents

A Monsieur Charles SADRON

A Monsieur Jacques PARROD

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été entrepris au mois d'octobre 1961 à Strasbourg, au Centre de Recherches sur les Macromolécules ; son Directeur, Monsieur le Professeur Ch. SADRON, a bien voulu me faire l'honneur de m'y accueillir ; je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur H. BENOIT, Directeur-adjoint, m'a toujours témoigné la plus grande bienveillance, ma reconnaissance lui est acquise.

Je me permets de remercier Monsieur le Professeur A. MAILLARD pour avoir consenti à participer à mon jury de Thèse. Je lui dois une grande part de ma formation universitaire, et de nombreux conseils judicieux.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Mes recherches ont été menées à bien sous les auspices de la S.E.C.P.I.A, que Monsieur G. HULOT, son Directeur Général, veuille bien agréer l'expression de ma gratitude déférente.

Je prie respectueusement Mademoiselle Y. URI, Directeur des Recherches, de bien vouloir trouver ici la marque de ma reconnaissance pour la confiance dont elle m'a honoré.

Monsieur le Professeur J. PARROD, chef du Service de Chimie, a dirigé mes travaux avec une bienveillance constante. Il m'a fait bénéficier de ses vastes connaissances et m'a donné le goût de la recherche ; aussi m'est-il particulièrement agréable de lui présenter l'expression de ma très vive et très profonde gratitude.

Je tiens également à remercier, Monsieur P. REMPP, Directeur de Recherches, qui m'a accordé sa sympathie bienveillante, Monsieur G. SPACH, Maître de Recherches, qui s'est intéressé à mes travaux et Monsieur A. SALAÜN, Ingénieur-Docteur à la S.E.C.P.I.A., avec qui j'ai eu de fructueuses discussions. J'associe dans une même pensée reconnaissante, Monsieur P. CALME et tout le Service d'Analyse qu'il dirige, Messieurs A. KOHLER et J. GUEGUEN, ainsi que Mademoiselle S. ROESSER qui m'ont tous apporté une aide précieuse. Je dois beaucoup enfin, à mes camarades, chercheurs et techniciens qui, par leur amabilité et leur gentillesse jamais démenties, ont permis à ce travail de s'effectuer dans les meilleures conditions possibles.

INTRODUCTION

Les travaux qui font l'objet de cet exposé portent sur les chlorures de phosphonitrile trimère, tétramère et polymères, ainsi que sur leurs dérivés. Ils font partie d'un programme de recherches établi par Monsieur le Professeur Ch. Sadron, directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules, relatif aux polymères à doubles liaisons conjuguées. En chimie du carbone, les substances présentant une telle structure moléculaire possèdent des propriétés particulières : aptitude à entrer dans des combinaisons d'addition, conductivité électrique notable, stabilité thermique accrue.

On doit se demander dans quelle mesure, des doubles liaisons conjuguées qui n'intéressent pas le carbone, possèdent des caractères de ce genre.

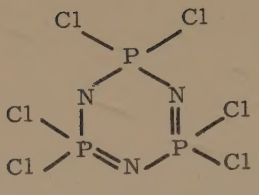
Dans le cadre du même programme, R. KNOESEL (38) avait étudié les polychlorures de phosphonitrile surtout du point de vue de la physico-chimie de leur solution.

Faisant suite à ses recherches, notre objectif général était de préparer des dérivés nouveaux des chlorures de phosphonitrile trimère, tétramère et polymères.

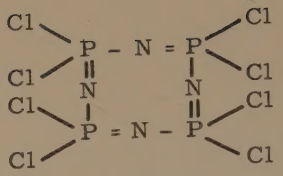
Les chlorophosphazènes ou chlorures de phosphonitrile ont été mentionnés pour la première fois par Liebig dans un mémoire établi en collaboration avec WÖHLER (1), et, simultanément, par ROSE (2). Toutefois il faut attendre les travaux de Stokes publiés à la fin du 19ème siècle, pour que soit prouvée la structure cyclique du trimère et l'existence d'un polymère (3-9).

Depuis lors ces composés ont fait l'objet de nombreuses publications parmi lesquelles celles de H. MOUREU et collaborateurs (10-24) et de P. RENAUD (120-122) tiennent une place importante. Les recherches des différents auteurs concernent aussi bien la structure des oligomères que la nature du polymère, ou l'obtention de dérivés substitués, ainsi que leur polymérisation. Des brevets couvrent la plupart des résultats obtenus, témoignant de l'intérêt porté à cette famille de corps, dans laquelle, malgré des déceptions certaines, on espère trouver des matières plastiques aux propriétés intéressantes.

Dans la suite de cet exposé, nous désignons les composés de structure ci-après :



(I)



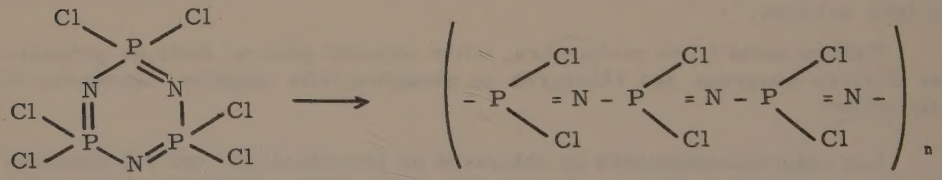
(II)

soit sous la dénomination officielle d'hexachlorocyclotriphosphazatriène ou d'hexachlorocyclotriphosphazène pour le dérivé (I), soit sous le nom proposé par Stockes et plus couramment utilisé de chlorure de phosphonitrile trimère. De même, le dérivé cyclique (II) est appelé indifféremment octachlorocyclotétraphosphazatétraène ou octachlorocyclotétraphosphazène et également chlorure de phosphonitrile tétramère.

Les chlorures de phosphonitrile sont obtenus par action du pentachlorure de phosphore sur le chlorure d'ammonium :

$$n\ PCl_5 + n\ ClNH_4 \longrightarrow \left(- \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}} = N - \right)_n + 4\ n\ HCl$$

$(3 < n < 10)$; leurs constituants principaux sont alors le trimère et le tétramère. Ces oligophosphazènes se polymérisent thermiquement par ouverture de leur cycle :



Le polymère, obtenu par chauffage en tube scellé sous atmosphère inerte, est incolore et présente une élasticité comparable à celle du caoutchouc, ce qui lui a valu le nom de "caoutchouc minéral". La masse élastique ainsi préparée est en majeure partie insoluble dans tous les solvants usuels, et, au contact de l'eau, se dégrade rapidement par hydrolyse, en donnant de l'ammoniac et de l'acide phosphorique.

De très nombreux dérivés substitués ont été préparés ; c'est ainsi qu'au moment où, il y a trois ans, débutait ce travail, nous avons pu en dénombrer environ 400.

Nous essaierons de présenter nos résultats de façon aussi logique et claire que possible, et pour cela, nous ferons abstraction de l'ordre dans lequel ils ont été obtenus. Nos premiers essais ont en effet porté sur la formation de cycles fermés sur les atomes de phosphore, puis nous nous

sommes préoccupés de sortir de ce domaine en tentant de réduire les chlorures de phosphonitrile par divers moyens. Des essais ultérieurs ayant pour but de préparer des iodophosphazènes nous ont seulement permis d'isoler des composés nouveaux aux propriétés assez curieuses. Enfin nous avons observé, fortuitement, que la variété insoluble du polychlorure de phosphonitrile était solubilisée, en milieu chloroformique, par de petites quantités de certains glycols (10 % en poids du polymère). Les résultats fournis par l'étude physico-chimique de cette fraction nous ont mis sur la voie d'hypothèses nouvelles concernant le mécanisme de la polymérisation et celui de la réticulation des chlorophosphazènes. Il devenait également possible de préparer certains esters spiraniques polymères totalement substitués, à partir du polychlorure de phosphonitrile ainsi mis en solution.

PLAN DU MEMOIRE.

Nous avons finalement adopté le plan suivant :

I - Action des diols sur les chlorophosphazènes sans addition de base tertiaire - Solubilisation du "caoutchouc minéral" réticulé.

Nous discutons les mécanismes possibles de polymérisation des oligophosphazènes cycliques ainsi que la nature des réticulations qui rendent insoluble une fraction importante de leurs polymères. A cette occasion nous proposons de nouvelles hypothèses.

II - Action des diols et diphénols en milieu basique sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère. Essais de polymérisation des produits cristallisés nouveaux ainsi obtenus. Formation de polymères substitués spiraniques par action de certains diols sur le polychlorophosphazène.

III - Tentatives d'obtention d'un dérivé iodé du chlorure de phosphonitrile trimère ; les réactions inattendues mises en jeu nous ont permis d'isoler des composés cristallisés nouveaux et notamment des dérivés métalliques originaux. Une réaction des chlorures de phosphonitrile, de nature toute différente, est l'ouverture du cycle pyridique en présence d'amines primaires et secondaires.

IV - Enfin, nous avons tenté d'éliminer les atomes de chlore des chlorures de phosphonitrile cycliques, par réduction au moyen de naphtalène-sodium, de naphtalène-lithium ou de l'alliage sodium-potassium, ce qui a partiellement réussi.

CHAPITRE I

ACTION DES DIOLS SUR LES CHLOROPHOSPHAZENES SANS ADDITION DE BASE TERTIAIRE SOLUBILISATION DE LA PARTIE INSOLUBLE DU POLYCHLORURE DE PHOSPHONITRILE INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS CONSÉQUENCES RELATIVES AU MÉCANISME DE LA POLYMÉRISATION ET A CELUI DE LA RÉTICULATION DES CHLOROPHOSPHAZENES

I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

a) Polymérisation thermique en masse,
b) Polymérisation en solution, polymérisation catalytique
c) Mécanismes supposés de la polymérisation
d) Nature du polymère.

II - TRAVAUX PERSONNELS.

A - Action des diols sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère en absence de base tertiaire.

1/ en simple mélange
2/ en solution dans un solvant inerte.

B - Action des diols sur les chlorures de phosphonitrile polymères.

1/ Méthode de préparation et de solubilisation du polymère

a) purification et polymérisation du chlorure de phosphonitrile trimère
b) solubilisation et purification du polymère.

2/ Etude physique du polymère solubilisé

a) techniques et appareillages utilisés
b) résultats expérimentaux
c) conclusions

3/ Recherche d'une théorie expliquant la polymérisation et la réticulation des chlorophosphazènes.

a) discussion des hypothèses possibles
b) conclusions.

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.

Lorsque l'on étudie la polymérisation des oligophosphazènes telle que la décrivent les différents chercheurs ayant abordé cette question, il est possible, en dépit des contradictions parfois rencontrées, de dégager quelques conclusions générales.

a) Polymérisation thermique en masse

Depuis sa découverte par STOCKES (3), à la fin du XIXème siècle, jusqu'à ces dernières années, la polymérisation des chlorures de phosphonitrile était obtenue par chauffage du trimère ou du tétramère en ampoules scellées sous vide à des températures voisines de 300°, cela pendant des durées moyennes de 6 à 8 heures. Elle donne un élastomère transparent, incolore lorsqu'il est pur, dont la majeure partie (80 %) ne se dissout dans aucun solvant usuel. On admet que cette insolubilité est, comme d'habitude, liée à la réticulation des macromolécules, mais les hypothèses émises sur la nature de celle-ci paraissent assez gratuites, ainsi que nous le verrons.

b) Polymérisation en solution, polymérisation catalytique

En 1951 PATAT (25, 26) a montré que la polymérisation du chlorure de phosphonitrile trimère est possible dans certains solvants ne contenant pas d'hydrogène, comme CCl_4. Les solvants hydrogénés sont exclus car ils participent à des réactions parasites. La recherche de promoteurs de polymérisation a donné des résultats peu encourageants. Les moins décevants semblent ceux de KONECNY (85) ; il réussit à abaisser la température de polymérisation à 210°, en ajoutant aux monomères de faibles quantités de substances telles que des éthers-oxydes, des cétones, des acides carboxyliques, du zinc, de l'étain, du sodium. Toutefois la durée de la polymérisation doit alors être considérablement augmentée (2 à 5 jours) et les masses moléculaires des polymères obtenus sont faibles.

Cette action catalytique est peu marquée ; en effet, dans des conditions analogues de température et pour des durées de chauffage identiques, GIMBLETT (28) obtient également du polychlorophosphazène, en l'absence de tout catalyseur.

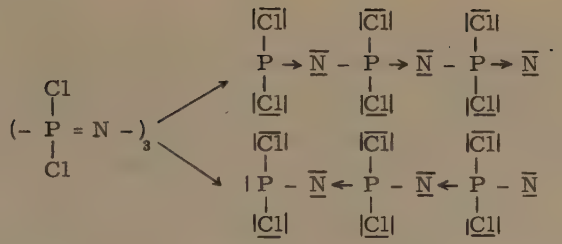
Des promoteurs classiques tels que BF_3, $AlCl_3$, les rayons UV, les rayons γ sont inefficaces ; tout au plus amènent-ils, agissant sur le trimère, la formation d'huiles constituées d'oligomères cycliques de bas poids moléculaire.

c) Mécanismes supposés de la polymérisation

Le mécanisme de la polymérisation des halogénocyclophosphazènes est sujet à controverses.

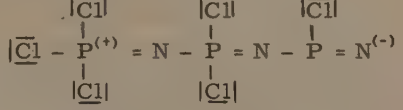
PATAT (29) propose un mécanisme radicalaire.

1/ L'amorçage serait dû à l'ouverture du cycle sous l'influence d'un choc thermique :



2/ La propagation s'effectuerait par additions successives suivant un mécanisme bimoléculaire avec ouverture du cycle.

3/ La terminaison aurait lieu, à une extrémité, par transfert d'un atome de chlore sur l'atome de phosphore, alors que l'autre extrémité serait stabilisée par la formation d'une double liaison $- P = N^{(-)}$

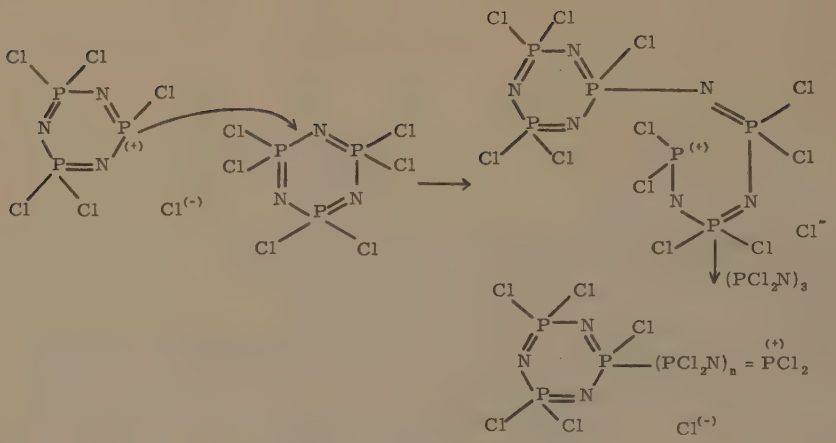


L'inefficacité des catalyseurs radicalaires (27), l'impossibilité de provoquer la polymérisation par irradiation UV (30) et l'absence de tout signal R.P.E. au cours de la polymérisation (31) ne laissent que peu de crédit à cette théorie.

KONECNY (32) envisage un mécanisme ionique du type :

Les substances auxquelles cet auteur attribue un effet catalytique agiraient en ionisant, par arrachement d'un ion Cl^-, le cycle phosphonitrilique, qui, ainsi rendu instable, pourrait initier la polymérisation ; c'est aussi l'hypothèse de GIMBLETT (33, 34). ELEY et WILLIS (35) ont cru démontrer cette ionisation, par des mesures électriques sur des cristaux de trimère. REUCROFT et SCOTT (36) ont, depuis, repris ces travaux : après avoir purifié le trimère par la technique des zônes fondues, ils n'ont trouvé alors qu'une conductivité pratiquement nulle. A en croire ces auteurs, Eley et Willis auraient été abusés par des impuretés contenues dans leur produit.

Tout récemment enfin, H.R. ALLCOCK (105) a publié les résultats d'une étude portant sur les variations des valeurs des constantes diélectriques et des conductances d'un échantillon de chlorure de phosphonitrile trimère soumis à des températures échelonnées entre 120° et 250°. Cet auteur a constaté un accroissement de la constante diélectrique et de la conductance avec la température, qui, à température constante, se poursuit dans le temps durant quelques heures. A partir de ces données ALLCOCK pense que l'ionisation de $(Cl_2P = N)_3$ en groupements électrophores est tributaire de la formation d'un polymère et que, par conséquent, le clivage homolytique ou hétérolytique du noyau phosphonitrilique n'est vraisemblablement pas l'étape initiale. Considérant en outre le fait que le polymère possède une constante diélectrique élevée, une fréquence de relaxation faible et une conductance plus forte que celle du trimère, cet auteur propose le mécanisme suivant :



En conclusion, les théories que nous venons de résumer laissent de nombreux points mal expliqués. C'est ainsi que l'on ne comprend pas pourquoi il semble impossible de trouver des catalyseurs de polymérisation réellement efficaces, ni comment peut s'effectuer la réticulation au sein du polymère.

d) Nature du polymère

Bien que le produit obtenu par chauffage des oligochlorophosphazènes ait été identifié depuis longtemps à un polymère, il faut attendre jusqu'en 1950 les premiers travaux concernant l'évaluation des masses moléculaires du caoutchouc minéral.

La première publication est due à SPECKER (37) qui applique la formule de Kuhn $M = 3 \frac{RT}{E} \rho$ où E représente le module d'élasticité du caoutchouc et ρ sa densité.

Les valeurs ainsi calculées s'échelonnent entre 37 000 et 78 000. La validité de ce résultat est toutefois discutable, la formule de base étant sujette à contestation.

- Nature de la fraction soluble

PATAT (25) rend compte ultérieurement des conclusions d'une étude osmométrique portant sur les masses moléculaires de polychlorure de phosphonitrile fractionné. Les principaux résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

- les produits polymérisés dans CCl_4 auraient des poids moléculaires variant de 12 000 à 132 000, tandis que ces valeurs ne seraient que de 11 000 à 29 000 pour les polymères obtenus thermiquement. Ces ordres de grandeur permettent de proposer une loi viscosimétrique de la forme $[\eta] = K M^a$

en posant : $K = 0,164.10^{-4}$ C.G.S.

$a = 0,69$ en unité C.G.S.

Un mémoire ultérieur de ce même auteur décrit la préparation de polymères obtenus par polymérisation à 300° et dont les masses en poids seraient de l'ordre de 1 à 2.10^6, les mesures étant faites cette fois sur un produit non fractionné dissous dans le chloroforme, en appliquant la loi de viscosité

valable pour le toluène : cette approximation est discutable. Récemment enfin, ce même auteur revint sur ses travaux antérieurs en affirmant que les macromolécules étaient constituées d'un enchevêtrement d'anneaux imbriqués les uns dans les autres. Un tel édifice pourrait avoir une masse de 10^6, chaque anneau comprenant environ 150 à 200 motifs élémentaires ; seuls quelques anneaux seraient susceptibles de s'ouvrir pour passer en solution.

En 1961, R. KNOESEL (38), travaillant au C.R.M., a publié (39) une série complète de mesures de masses obtenues, sur un polymère fractionné à grande peine, par diffusion de la lumière, technique encore jamais employée pour les polychlorures de phosphonitrile. Les principaux résultats sont résumés ci-après :

Pour la première fois, des quantités relativement importantes de polychlorure de phosphonitrile (quelques dizaines de g par expérience) ont été préparées, et les solvants usuels ont été classés en plusieurs catégories, d'après leur action sur le caoutchouc minéral. Il a en outre été mis au point une méthode d'extraction, de purification et de fractionnement du polymère. Les masses moléculaires des fractions supérieures peuvent parfois, d'après cet auteur, atteindre la valeur de 10^6, la masse moléculaire moyenne étant de l'ordre de 3.10^5. Les lois viscosimétriques ont été établies pour les deux solvants principaux du polychlorure de phosphonitrile : toluène et chloroforme.

$$\text{toluène} \quad : [\eta] = 3,89.10^{-3}\ M^{0,71}$$

$$\text{chloroforme} : [\eta] = 1,32.10^{-1}\ M^{0,56}$$

Cette étude aboutit à la conclusion importante que les théories morphologiques classiques peuvent être appliquées à ce composé minéral qui existe sous la forme d'une chaîne souple.

- Nature de la fraction insoluble

Trois hypothèses ont été émises concernant la nature de la fraction insoluble.

AUDRIETH et ses collaborateurs (40,41) pensent que l'insolubilité est liée à la valeur élevée de la masse moléculaire.

PATAT pour sa part, l'attribue :

- soit à une réticulation importante due à d'hypothétiques ponts oxygène (29),

- soit à l'existence de macrocycles (42) enchaînés les uns aux autres et devenant de ce fait insolubles.

TRAVAUX PERSONNELS

A - ACTION DES DIOLS SUR LES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE TRIMERE ET TETRAMERE EN ABSENCE DE BASE TERTIAIRE.

1/ en simple mélange

Le chlorure de phosphonitrile trimère est soluble dans un excès de glycol et le gaz chlorhydrique dégagé, entraîné par un courant d'azote sec, est absorbé dans de l'eau, puis dosé au moyen d'une solution titrée de soude.

Mode opératoire

Dans une expérience on dissout 0,1 mol-g de chlorure de phosphonitrile trimère dans 0,5 mol-g d'éthanediol-1,2. Le dégagement d'acide chlorhydrique ne débute qu'au-dessus de 110° et cesse après deux à trois heures à 130°, il correspond approximativement à la moitié des chlores portés par le chlorure de phosphonitrile. Le produit réactionnel obtenu se présente sous la forme d'une masse spongieuse blanche. Par sublimation, on isole des quantités appréciables de chlorure d'ammonium (2,7 g).

Les produits de départ ayant été soigneusement séchés, ce résultat s'explique par le fait que de l'eau a dû se former au sein du mélange, provoquant l'hydrolyse du chlorure de phosphonitrile.

Deux réactions sont susceptibles d'expliquer cette formation d'eau.

a) ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE GLYCOL

$$CH_2OH - CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_2OH - CH_2Cl + H_2O$$

b) CONDENSATION DE DEUX OU PLUSIEURS MOLECULES DE GLYCOL

$$2\ CH_2OH - CH_2OH \longrightarrow CH_2OH - CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 - CH_2OH + H_2O$$

La réaction d'hydrolyse du chlorure de phosphonitrile trimère s'écrit :

$$(Cl_2PN)_3 + 12\ H_2O \longrightarrow 3\ PO_4H_3 + 3\ ClNH_4 + 3\ HCl$$

2/ en solution dans un solvant inerte

La réaction de 0,1 mol-g de chlorure de phosphonitrile trimère sur 0,5 mol-g d'éthanediol-1,2, effectuée en solution dans 50 cm^3 de toluène (Eb : 110°) à reflux, se traduit par la formation de la moitié environ de l'acide chlorhydrique théoriquement attendu, le dégagement gazeux cesse après 10 heures de chauffage. Par sublimation, on isole environ 2 g de chlorure d'ammonium.

Dans des conditions analogues, en employant comme solvant le chloroforme, dont la température d'ébullition (60°) est bien inférieure à celle du toluène (110°), on n'observe aucune réaction, et le chlorure de phosphonitrile trimère peut être récupéré intégralement en fin d'opération.

B - ACTION DES DIOLS SUR LE CHLORURE DE PHOSPHONITRILE POLYMERE.

1/ Description des procédés d'obtention et de solubilisation du polychlorophosphazène

a) PURIFICATION ET POLYMERISATION DU CHLORURE DE PHOSPHONITRILE TRIMERE

Nous avons utilisé du chlorure de phosphonitrile trimère fabriqué par la firme ALBRIGHT & WILSON. La filtration à chaud sur laine de verre

d'une solution chloroformique du trimère brut suivie d'une recristallisation dans le benzène, fournit un produit incolore F = 114°.

Le chlorure de phosphonitrile trimère se sublimant sous vide, vers 100°, nous avons utilisé cette propriété pour l'introduire dans l'ampoule réactionnelle. Il en résulte simultanément une nouvelle purification, attestée par un faible résidu brun.

Le dispositif utilisé est représenté par le schéma n° 1. L'ampoule est au préalable nettoyée au moyen du mélange sulfonitrique, puis rincée soigneusement à l'eau distillée, séchée sous vide, et enfin chauffée au rouge dans la flamme d'un chalumeau. Après refroidissement, on introduit environ 20 g de chlorure de phosphonitrile trimère dans la partie A et l'on fait le vide à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure ; la pression résiduelle règnant dans l'ampoule A est alors de l'ordre de 10^{-3} mm de Hg. L'ensemble est purgé à plusieurs reprises par de l'azote sec. Enfin, le vide étant à nouveau établi, l'ampoule A est immergée dans un bécher contenant de l'eau bouillante ; le chlorure de phosphonitrile trimère vient se condenser dans l'ampoule B. Lorsque la totalité du produit s'est ainsi sublimée, on scelle l'ampoule qui est introduite dans un manchon en acier, et on porte l'ensemble dans un four réglé à la température désirée.

Nous nous sommes toujours placés dans des conditions identiques, à savoir :

$$T = 300° \pm 2°C$$

Durée = 8 heures

Moyennant ces précautions, le polymère obtenu se présente sous l'aspect d'une masse parfaitement incolore, transparente et élastique.

b) SOLUBILISATION ET PURIFICATION DU POLYMERE

KNOESEL (38,39) a également effectué une étude très complète des solvants et des précipitants de la fraction soluble du polychlorure de phosphonitrile. D'après cet auteur, les bons solvants sont : le chloroforme, le tétrachloréthane, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le benzène, le toluène, le xylène, le bromobenzène, le chlorobenzène. Parmi eux, le chloroforme est, de loin, le meilleur. Quant aux précipitants, ce sont : l'éther de pétrole, l'hexane et l'heptane.

Nous avons procédé en trois étapes :

1/ extraction des oligomères au moyen d'heptane,

2/ extraction de la partie soluble du polymère à l'aide de chloroforme,

3/ solubilisation de la fraction insoluble sous l'influence de certains diols ou du chlore, cette solubilisation s'effectuant alors aussi bien dans le chloroforme que dans le toluène.

Nous décrirons rapidement les deux premières étapes et détaillerons la troisième qui est originale.

1/ Extraction des oligomères

Le manchon d'acier contenant le tube scellé est refroidi à sa sortie du four par immersion dans l'eau froide. L'ampoule est alors extraite, soi-

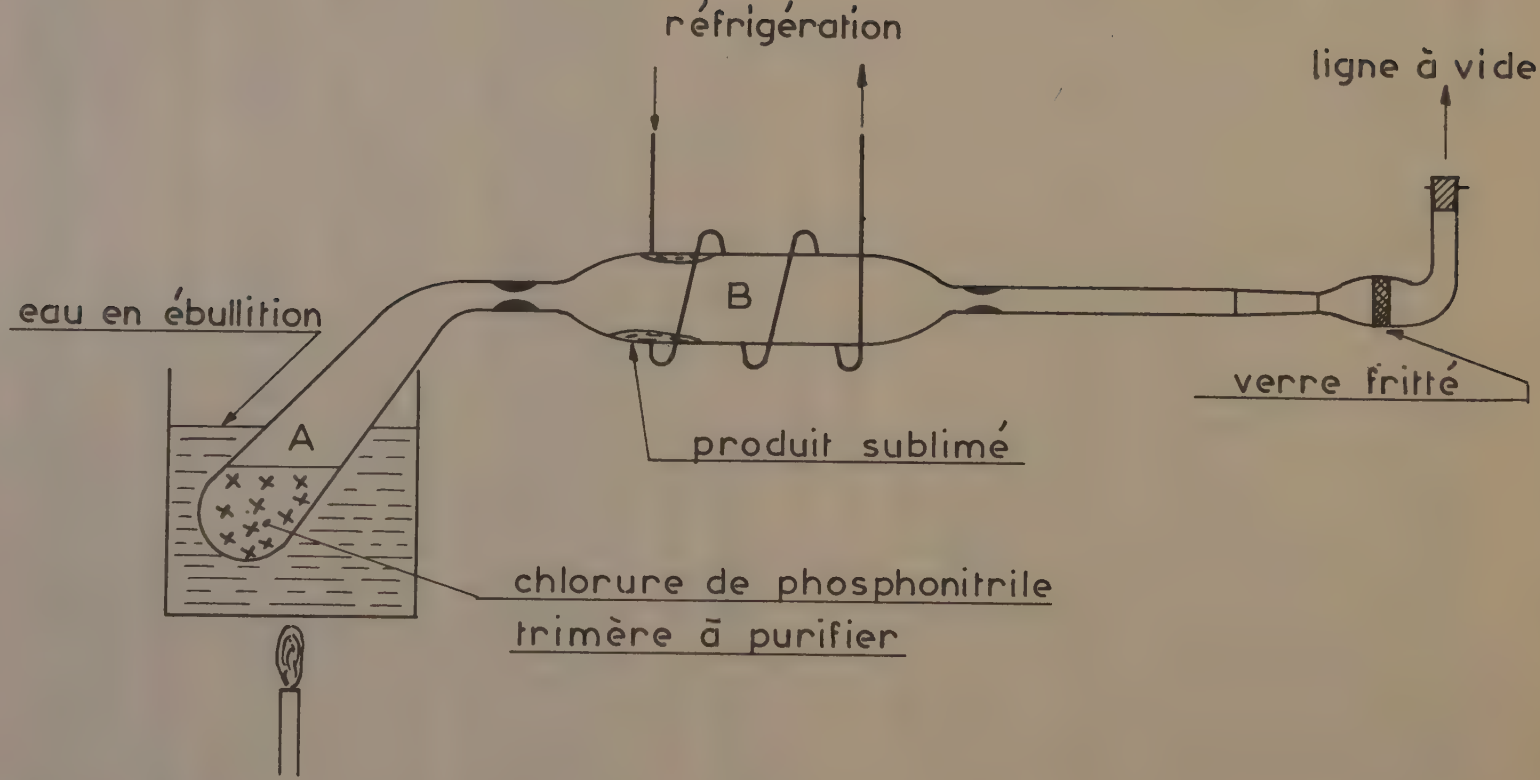

réfrigération
ligne à vide
eau en ébullition
B
A
verre fritté
produit sublimé
chlorure de phosphonitrile
trimère à purifier

Fig. 1

gneusement nettoyée extérieurement, séchée et brisée, les morceaux de verre auxquels adhère le polymère sont placés dans un Kumagawa et traités par l'heptane durant 5 heures, puis séchés sous vide.

2/ Extraction des polymères solubles

La substance caoutchouteuse (20 g en moyenne) ainsi débarrassée des oligomères, est placée dans un ballon de 1000 cm^3 parcouru par un lent courant d'azote sec ; on ajoute 800 cm^3 de chloroforme, et l'ensemble est porté à ébullition sous reflux durant 20 heures. Passé ce laps de temps, on renouvelle le solvant. Après 5 heures, le chloroforme, qui ne contient alors qu'une faible quantité de polymère (0,1 %) est éliminé. Il reste environ 16 g du polymère insoluble par nature.

3/ Mise en évidence de l'action solubilisante de certains diols à l'égard de la fraction insoluble précédente

800 cm^3 d'une solution chloroformique contenant 0,1 mol-g/l d'éthane-diol-1,2 sont ajoutés aux 16 g de la fraction insoluble. L'ensemble, placé à 60° et agité pendant une dizaine d'heures, présente, après ce laps de temps, un aspect homogène et visqueux. La solution est alors filtrée et fractionnée en vue de l'étude physique. Le produit brut ainsi isolé contient en moyenne de 2 à 3 % de carbone.

- Essais de solubilisation par d'autres diols

La solubilisation du polymère, telle que nous venons de la décrire, n'est possible qu'avec un certain nombre de diols, ce sont : l'éthanediol-1,2, le propane diol-1,2, le butane diol-2,3. Les autres diols essayés (pyrocatéchine, cyclohexanediol-1,2, pinacol) sont restés inopérants. Les monoalcools primaires, secondaires et tertiaires provoquent une dégradation du polymère (38).

- Solubilisation par le chlore

Le chlore ne présente d'action solubilisante que lorsque le polymère est suffisamment gonflé dans le chloroforme (8 à 10 fois le volume initial). Si nous n'avons pu déterminer avec précision les conditions expérimentales de préparation pour lesquelles certains polymères se gonflent plus que d'autres, nous avons toutefois constaté que la vitesse de refroidissement influe sur ce phénomène. Lorsqu'il est lent (10' environ) le polymère est généralement faiblement jaune et se gonfle relativement peu, alors qu'un refroidissement rapide (1' à 2') fournit le plus souvent un polymère incolore, au pouvoir gonflant marqué. Il n'est pratiquement pas possible de refroidir plus rapidement.

- Purification du polymère

Le polymère brut en solution chloroformique est filtré sur verre fritté, purifié par précipitation à l'aide d'hexane exempt d'eau, et séché sous vide à 40° en présence d'acide sulfurique. Cette opération est renouvelée par deux fois. On prépare enfin une solution chloroformique à 1,5 % en vue d'une étude physique dont la première étape sera le fractionnement.

2/ Etude physique du polymère solubilisé

a) TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

La séparation d'un haut polymère brut en fractions plus homogènes, par la répartition de ses molécules en fonction de leur poids, est basée sur le fait que la solubilité d'un polymère de motif élémentaire donné, diminue, lorsque sa masse moléculaire augmente.

Les opérations de fractionnement ont été effectuées au laboratoire spécialisé du C.R.M.

A une solution de polymère de concentration voisine de 1,5 %, maintenue à température constante (25°), on ajoute le liquide précipitant en agitant énergiquement jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. Pour assurer un véritable équilibre entre les deux phases, on redissout la suspension en élevant la température de quelques degrés, puis on laisse celle-ci reprendre sa valeur initiale.

Cette technique appliquée à l'un de nos échantillons de polymère solubilisé, nous a permis d'isoler 6 fractions (voir tableau I page 26).

- Analyses élémentaires

Chaque fraction a été soumise à l'analyse élémentaire (carbone et chlore). Les résultats sont reportés sur le tableau I, page 26).

La première fraction est aberrante, sans doute en raison de sa teneur en impuretés entraînées lors de la précipitation. Pour les autres fractions le déficit en chlore (3 à 9 %) par rapport au produit initial semble proportionnel à la quantité de carbone fixée (1 à 3 %) et correspond à 1 Cl pour 1 C.

- Mesures de viscosité

La viscocité spécifique η_{sp} d'une solution de concentration C est définie par l'égalité.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$$

η = viscosité de la solution

η_o = viscosité du solvant.

Pour les faibles concentrations on a généralement :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + a_1 C$$

$[\eta]$ est, par définition, la viscosité intrinsèque.

Sa valeur est obtenue par extrapolation, à concentration nulle, de la droite représentant $\frac{\eta_{sp}}{C}$, en fonction de C.

La détermination des viscosités spécifiques est simple ; il suffit de mesurer les durées d'écoulement de volumes égaux de solution au travers d'un capillaire. Si t_o est le temps d'écoulement du solvant, t celui de la solution de concentration C, on a en effet $\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o}$

- Diffusion de la lumière

La masse moléculaire moyenne en poids M_p est donnée, en diffusion de la lumière, par la formule classique :

$$\frac{1}{M_p} + 2\,B\,C = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 N}\, n_o^2\, \frac{I_B}{R_B} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{C}{I_{\left(\substack{\theta=o \\ c=o}\right)}}$$

B : second coefficient du viriel

N : nombre d'Avogadro

n_o : indice de réfraction du benzène

I_B : intensité diffusée par le même volume du benzène

R_B : constante de Rayleigh du benzène : $16,3.10^{-6}$

$\frac{dn}{dc}$: accroissement de l'indice de réfraction qui doit être déterminé préalablement pour le couple solvant - polymère utilisé

I : intensité diffusée dans une direction faisant l'angle θ avec la direction incidente, pour une concentration donnée C.

Les valeurs de C et de I sont reportées sur un graphique, puis extrapolées à concentration et angle nuls suivant la méthode de Zimm (43).

- Détermination de $\frac{dn}{dc}$

Nous avons utilisé le réfractomètre "Brice-Phoenix" ; cet appareil permet de mesurer directement les différences d'indice entre des solutions de concentrations différentes.

En portant ΔN en fonction de C sur un graphique, on constate que $\Delta N = Kc$.

La pente de cette droite fournit le rapport $\frac{dn}{dc}$.

Etant donné l'importance de cette valeur qui intervient par son carré dans la détermination de la masse moléculaire par diffusion de la lumière, nous avons mesuré l'incrément d'indice en fonction de la concentration pour chacune des fractions étudiées. De la moyenne de ces mesures il résulte que le rapport $\frac{dn}{dc}$ est égal à $0,123 \pm 0,006$ C.G.S.

- Préparation des solutions

Chaque fraction est purifiée par dissolution à froid ($c \simeq 3$ %) dans une solution chloroformique contenant 0,1 mol-g d'éthanediol-1,2, puis par précipitation à l'aide d'heptane.

L'addition de cette faible quantité d'éthanediol-1,2, suffit à rendre possible la mise en solution dans le chloroforme, à la condition que l'échantillon ait été préservé de toute trace d'eau.

Nous avons préparé, pour chaque fraction, quatre solutions dont les concentrations varient comme A, 2 A/3, A/2 et A/3, ces concentrations étant déterminées avec exactitude au moyen d'extraits secs obtenus à 40° sous vide, en présence d'acide sulfurique. Les solutions sont soigneusement dépous-

siérées par filtration sur verre fritté et centrifugation à 25 000 g, pendant 1 heure, dans des cellules en acier inoxydable.

b) Résultats expérimentaux

- Mesures de viscosité

Nous nous sommes servis d'un viscosimètre à pression constante conçu par VALLET (44) et inspiré d'un appareil du type Ubbelhode, thermostaté à 20°C. La pression est choisie telle que le temps de passage du solvant soit de l'ordre de 100 s (une durée inférieure nécessiterait une correction de gradient de vitesse). Les solutions utilisées ont servi aux mesures de diffusion de la lumière. Les écarts entre les durées de passage, pour une concentration donnée, sont inférieurs à 2/10 de seconde (tableau I, page 26).

- Mesures de diffusion de la lumière

Les mesures ont été effectuées à l'aide du photogoniodiffusomètre construit par WIPPLER et SCHEIBLING (45), appareil permettant de mesurer l'intensité diffusée à différents angles par la solution contenue dans une cellule cylindrique en verre. On opère en lumière monochromatique (raie verte du mercure : 5 460 Å), en prenant comme liquide de référence le benzène, et en adoptant pour le rapport de Rayleigh la valeur déterminée par CARR et ZIMM (46) $R_B = 16,3.10^{-6}$.

Nous avons noté la répartition angulaire complète de la lumière diffusée ; la détermination de $\overline{M}_p$ et de $\overline{R^2}$ se fait selon la méthode graphique de Zimm qui consiste à porter le résultat brut de l'expérience Kc/I en fonction de $\sin^2 \theta/2$. On estime que $\overline{M}_p$ est mesuré avec une erreur comprise entre 5 et 10 %. Les résultats de cette étude sont reportés sur le tableau I, page 26.

- Rayons de giration

Le rayon de giration a pour expression :

$$R^2 = \frac{3\, P_D\, \lambda_1^2}{16\, \pi^2}$$

λ_1 : longueur d'onde dans le milieu d'indice n

P_D : pente au point P de la courbe $\frac{C}{I_{(C=o)}}$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$

$$P = 2\,\frac{\dfrac{C}{I_{\left(C=o,\ \sin^2\theta/2=0,5\right)}} - \dfrac{C}{I_{\left(C=o,\ \theta=o\right)}}}{\dfrac{C}{I_{\left(C=o,\ \theta=o\right)}}}$$

La valeur du rayon de giration a été déterminée pour chaque fraction, ces résultats figurent sur le tableau I, page 26.

- Coefficient de Flory

On peut démontrer que si l'on se trouve en présence d'une macromo-

lécule en forme de chaîne de Gauss (pelote statistique) et si M est supérieur à 10 000, la relation suivante entre $\overline{R^2}$ [η] et M doit être vérifiée.

$$[\eta] = \frac{6^{3/2}\,\Phi\,(\overline{R^2})^{3/2}}{M}$$

Φ est alors une constante universelle de valeur $\Phi = 2,1.10^{23}$ CGS. Nous avons calculé cette constante pour chacune de nos fractions (tableau I, page 26).

Les valeurs du coefficient de Flory, que nous avons ainsi obtenues, sont en moyenne 100 fois trop petites. Ce résultat s'explique par le fait que la formule précédente n'est vérifiée que lorsque les fractions sont monodisperses ; si tel n'est pas le cas, la valeur de Φ sera d'autant plus petite que le produit sera plus polydisperse. Le nombre restreint de nos fractions explique ce résultat qui rejoint d'ailleurs les observations faites par KNOESEL (réf. 38, page 40).

- Loi de viscosité

En possession des valeurs de [η] et de M pour chaque fraction, on porte log [η] en fonction de log M. La forme de la loi classique est bien vérifiée, car les points expérimentaux se placent sur une droite.

De façon précise, on trouve :

$$[\eta] = 0,174.10^{-3}\ M^{0,92}$$

- Exposé de quelques autres faits expérimentaux

Nous avons constaté que seuls les diols 1,2 peu encombrés tels que l'éthanediol-1,2, le propanediol-1,2 et le butanediol-2,3 présentent cette action solubilisante à l'exclusion des diols plus encombrés et des monoalcools.

La proportion de carbone fixé sur le polymère n'augmente pratiquement pas avec la durée de la réaction.

Durée de la réaction

		% Cl	% C
(solubilisation)	10 h.	55,90	1,87
	15 h.	55,85	1,90

Nous avons en outre vérifié que, dans les mêmes conditions, la partie soluble du polymère initial ne fixait que peu de carbone et que sa viscosité intrinsèque restait presque constante.

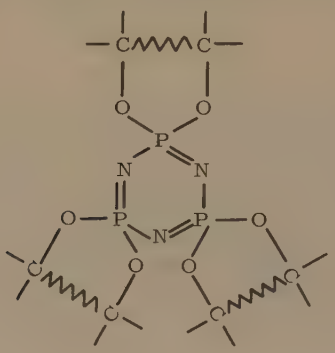
Durée de la réaction

		% Cl	% C
	10 h	61,18	0,20
Calculé pour $(Cl_2PN)_n$		61,20	0

Viscosité intrinsèque avant traitement : 42
" " après traitement : 40,5

Nous avons préparé, ainsi qu'il le sera décrit au cours du chapitre II, des composés cristallisés nouveaux dérivant des oligocyclochlorophosphazènes, par formation, sous l'action de diols 1,2 principalement, d'un cycle carboné sur chaque atome de phosphore.

Ces corps ont pour formule générale :



- Ralentissement de la vitesse de polymérisation du chlorure de phosphonitrile en présence de chlore

Nous avons mentionné page 19 l'effet de solubilisation que peut parfois présenter le chlore à l'égard de la fraction réticulée du polychlorure de phosphonitrile. Il était intéressant d'étudier l'éventuelle influence du chlore sur le cours de la polymérisation du chlorure de phosphonitrile trimère.

Des résultats de cette étude, il ressort que le chlore amène un ralentissement très notable de la vitesse de formation du polymère alors qu'il n'affecte pas le rapport polymère insoluble/polymère soluble ; de façon bien significative : moyenne 4,8 contre 4,5 en présence de chlore.

Mode opératoire

Le dispositif utilisé est analogue à celui décrit page 16 et représenté sur le schéma n° 1. A chaque ampoule correspond un témoin dans lequel l'atmosphère résiduelle est constituée par de l'azote sec au lieu de chlore. L'ampoule-test est scellée sous une pression résiduelle de chlore d'environ 1 mm de Hg et portée durant un temps donné à 300°C ± 2°C, en compagnie de l'ampoule témoin. Les ampoules sont alors rapidement refroidies et les oligomères sont extraits dans un Soxhlet, au moyen d'heptane. La fraction polymérisée soluble est pareillement éliminée par le chloroforme et son poids déterminé au moyen d'un extrait sec. Le poids de la fraction insoluble est obtenu par différence. Les résultats de cette étude sont consignés sur le tableau suivant.

Durée en heures	Ampoule sous atmosphère d'argon			Ampoule sous atmosphère de chlore		
	% oligomères	% polymère soluble	% polymère insoluble	% oligomères	% polymère soluble	% polymère insoluble
3	58	7	35	78	4	18
6	27	12	61	47	9	44
9	15	15	70	42	10	48
16	15	13	72	27	14	59
24	13	15	72	19	15	66

- Conclusions

Cette étude nous a montré, et c'est là son intérêt principal, que les masses moléculaires de la fraction solubilisée sont en moyenne plus élevées que celles mesurées pour la partie soluble. Les analyses centésimales nous ont confirmés dans l'idée qu'il ne s'agissait que d'une réaction de substitution très partielle.

- Recherche d'une Théorie

- Hypothèses antérieures proposées pour expliquer l'insolubilité du polychlorure de phosphonitrile.

Nous avons mentionné, au cours de l'introduction à ce chapitre, page 15, les trois explications jusqu'alors émises pour justifier de l'insolubilité du polychlorure de phosphonitrile. Nous reprenons ci-après ces théories en les développant rapidement.

a) l'insolubilité serait liée à la valeur élevée des masses moléculaires, sans pour cela que les macromolécules soient réticulées.

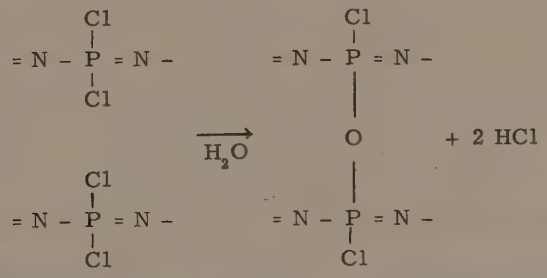
Cette théorie, qui est celle d'AUDRIETH (40), présente, entre autre, l'avantage d'expliquer le fait expérimental que la teneur en halogène de la partie insoluble soit égale au pourcentage théorique.

On peut toutefois élever une objection essentielle :

- les propriétés classiques du caoutchouc minéral ne peuvent s'expliquer sans admettre l'existence de fortes interactions entre chaînes, interactions dont cette théorie ne fait pas état.

PATAT, pour sa part, émet les deux hypothèses suivantes :

b) insolubilité et élasticité s'expliquent par la formation de ponts oxygène créés par hydrolyse. Ces liaisons seraient trop peu nombreuses pour pouvoir être décelées par l'analyse. C'est l'hypothèse généralement admise.



De son côté SPECKER (37), se basant sur des mesures d'élasticité évalue à environ 1000 atomes la distance moyenne séparant deux ponts interchaînes, soit environ 500 motifs (PN). Si l'on rapproche ces deux hypothèses on s'aperçoit que 116 g de chlorure de phosphonitrile trimère réagissent avec $\frac{18}{500}$ g d'eau. Pour les quantités habituellement traitées (30 g environ) il faudrait $\frac{18 \cdot 30}{500.116} = 0,010$ g d'eau.

Les échantillons étudiés ayant été séchés à poids constant, au 1/10 de mg près, puis sublimés sous un vide poussé, l'atmosphère résiduelle étant

TABLEAU I

N° de la fraction	Fractionnement		Analyses élémentaires		Viscosité intrinsèque en C.G.S.	Masse moléculaire en poids. 10^{-3}	Rayon de giration en Å	Coefficient de Flory en C.G.S. . 10^{21}
	Volume du précipitant en cm^3	Poids de la fraction en g	Cl %	C %				
F_1	870	0,330	29,7	20,14	-	-	-	-
F_2	75	0,840	54,9	2,40	68	1170	1410	2,2
F_3	135	5,100	58,1	1,22	60	1170	1230	2,5
F_4	145	2,270	57,1	1,38	44	880	1100	2,3
F_5	225	1,620	-	-	26	512	770	2,1
F_6	3000	1,110		-	20,5	390	645	2,0
Polymère brut			55,7	1,98	40			
Cl_2PN			61,2	0				

constituée par de l'azote sec, la quantité d'eau est au moins 100 à 1000 fois plus faible que le poids théoriquement nécessaire. On ne peut cependant exclure la possibilité qu'une partie des réticulations soit due aux traces d'eau inévitables.

c) PATAT suppose l'existence de macromolécules annulaires ayant des masses d'environ 20 000, imbriquées les unes dans les autres. KNOESEL a réfuté cette théorie en montrant que les macromolécules solubles étaient linéaires et possédaient des masses beaucoup plus importantes.

- Conclusions

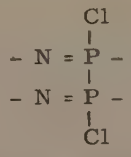
Aucune des trois hypothèses précédentes ne permet d'interpréter les faits expérimentaux décrits au cours de ce chapitre, aussi avons-nous été amenés à émettre quelques idées nouvelles justifiant nos propres observations. Les conclusions auxquelles nous aboutissons cadrent de façon satisfaisante avec l'ensemble des caractéristiques propres aux composés phosphonitriliques.

- Bases de notre Théorie

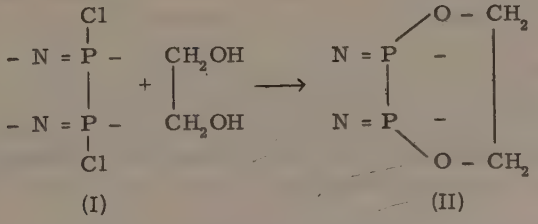
A partir des résultats expérimentaux exposés au cours de ce chapitre, on peut conclure qu'il existe sur les macromolécules de chlorure de phosphonitrile des centres actifs, dont nous essaïerons de préciser la nature, portant un ou deux atomes de chlore plus labiles qu'ailleurs. Les liaisons de réticulation résultent de l'union de deux de ces sites qui sont détruits, soit par un glycol, soit parfois par le chlore. La polymérisation des oligomères débuterait par leur apparition et la dégradation du polymère commencerait à leur voisinage.

Nous avons émis deux hypothèses distinctes concernant la nature de ces groupements particuliers :

1/ Cela pourraient être des radicaux $-N=P(Cl)-$ portant un seul chlore et la réticulation aurait lieu par union de deux tels phosphores.

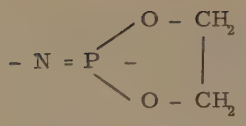


La solubilisation, sous l'action d'un diol, se ferait d'après le schéma suivant :



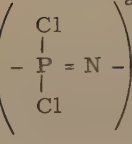
(I) (II)

(II) instable se réarrangerait en donnant (III) qui serait alors un polymère soluble.



(III)

Plusieurs arguments vont à l'encontre de cette théorie :

a) la composition centésimale du polymère insoluble correspond à  sans que l'analyse élémentaire décèle de déficit en chlore.

En fait, on pourrait arguer, comme le fait PATAT pour défendre sa théorie, que les liaisons de réticulation, peu nombreuses, n'entraînent pas une diminution décelable de la teneur en chlore. La fixation de carbone, en quantité non négligeable, lors de la mise en solution, sous l'action du glycol, s'expliquerait par un phénomène d'adsorption.

Tout en remarquant que, dans ce cas, la diminution du pourcentage de chlore serait peu marquée (1 à 2 %) au lieu des 6 % trouvés en moyenne expérimentalement, et que la fraction macromoléculaire soluble d'emblée ne fixe que très peu de carbone (0,20 %), nous avons malgré tout essayé de nous assurer directement qu'il ne s'agissait pas d'un phénomène d'adsorption, en ayant recours aux deux expériences suivantes :

1/ Du polychlorure de phosphonitrile (15 g) débarrassé de sa fraction soluble, est dissous, suivant le processus habituel, dans 1000 cm^3 de chloroforme contenant 3,1 g (0,05 mole) de glycol éthylénique. Le glycol libre est alors dosé et trouvé égal à 0,23 % en poids. Par ailleurs, le polymère solubilisé est isolé, purifié et un échantillon est soumis à l'analyse élémentaire.

Résultats : C % : 2,1 Cl % : 55,1

Ce pourcentage de carbone indique que l'on a 5,2 % en poids de motifs $(CH_2O)_2$ fixés sur les chaînes polymériques, soit 0,78 g pour les 15 g de polymère. Ce poids correspond, aux erreurs d'expériences près, à la diminution de glycol libre dans la solution initiale (0,8 g).

2/ Un échantillon de caoutchouc minéral solubilisé par l'éthanediol-1,2 et pesant 1,78 g est isolé par précipitation fractionnée à l'aide d'hexane. La masse moléculaire moyenne, déterminée par viscosimétrie, est trouvée égale à 830 000. L'analyse centésimale indique, après la première purification, une teneur en carbone égale à 2,15 % (Cl % 54,77), et après la seconde purification le pourcentage de carbone a pour valeur : 2,10 % (Cl % 54,64). Le polymère ainsi caractérisé est alors trituré avec de petites quantités d'éther anhydre (au total 100 cm^3) que l'on évapore ensuite à l'air ; le résidu a un poids inférieur à 1 mg, ce qui nous confirme dans l'idée que la partie hydrocarbonée est bien fixée chimiquement et non simplement adsorbée.

b) Nous avons déjà mentionné dans l'introduction à ce chapitre, page 12, l'inefficacité des catalyseurs radicalaires, l'impossibilité de provo-

quer la polymérisation par irradiation UV et l'absence de tout signal RPE au cours de la polymérisation. Enfin, il n'a jamais été signalé que des inhibiteurs classiques de polymérisation radicalaire aient une quelconque influence sur la polymérisation du chlorure de phosphonitrile.

Tous ces faits nous incitent donc à rejeter l'hypothèse de la formation de radicaux phosphore en faveur de la théorie que nous allons exposer maintenant.

2/ Cette seconde hypothèse consiste à admettre l'existence, en nombre égaux, de groupements ionisés $-P^{+}(Cl)=N-$ et $-P^{-}(Cl_2)=N-$. A température assez élevée, ils seraient en équilibre avec les motifs monomères normaux, phénomène suggéré par la dissociation, à l'état solide, du pentachlorure de phosphore en ions $(P^{+}Cl_4)$ et $(P^{-}Cl_6)$.

L'idée, confirmée par l'expérience, que des dérivés halogénés phosphonitriliques pouvaient former des composés ioniques intramoléculaires a été émise par BECKE-GOEHRING (91) lors de l'étude du mécanisme de formation des halogénocyclophosphazènes par ammonolyse du pentachlorure de phosphore. Ce chercheur a isolé un corps de formule $P_3Cl_{12}N$ (I) possédant la structure suivante :

$$(PCl_3 - N - PCl_3)^{+}\ PCl_6^{-} \qquad (I)$$

Le sel (I) réagit, au-dessus de 150°, avec un excès de $NHPCl_3$ pour donner le cation (II) (92) :

$$(PCl_3\ (NPCl_2)\ Cl)^{+} + NHPCl_3 \longrightarrow \underset{II}{(PCl_3\ (NPCl_2)_2\ Cl)^{+}} + HCl$$

Ce composé avait d'ailleurs déjà été préparé auparavant par une autre voie (93, 94) et la formule empirique $[P^{+}Cl_4]\ [P^{-}NCl_3]$ lui avait été attribuée à la suite d'études de RMN.

E. FLUCK (95) a même signalé que le composé ionisé (I) formait, en présence de phosphore, du chlorure de phosphonitrile sous forme de polymères à longues chaînes. Enfin, des sels de phosphonium polymères ioniques de formule (III) (96) ont été décrits :

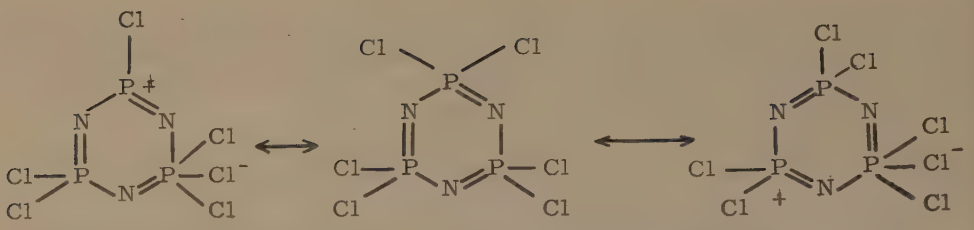
$$\left[- P^{+}(R_2)(R_3) - R_1 - P^{+}(R_2)(R_3) - R - \right]_n \frac{2n}{y} X$$

R, R_1, R_2, R_3 : radicaux hydrocarbonés

n : 5 000 à 10 000

X : anion minéral ou organique dont le nombre $\frac{2n}{y}$ est juste suffisant pour satisfaire la charge positive de l'ion phosphonium.

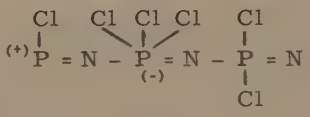
Notre hypothèse suppose, dans le cas du chlorure de phosphonitrile trimère, l'existence d'une structure cyclique ionisée en équilibre avec la forme normale (I).



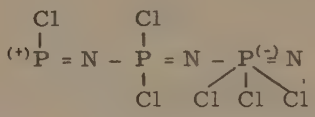
A (I) B

La mésomérie du cycle phosphonitrilique conduit aux dérivés ionisés distincts A et B dont l'ouverture respective engendre les motifs linéaires suivants :

A



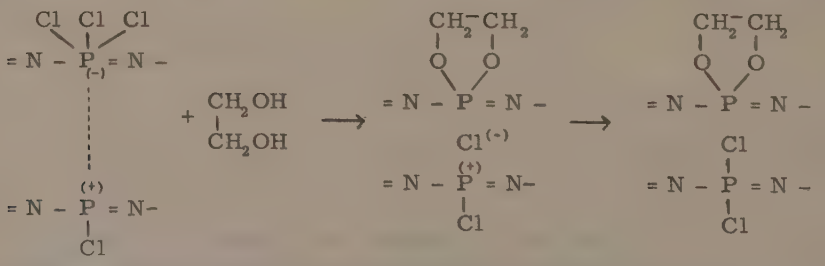
B



Le polychlorure de phosphonitrile résulte de la juxtaposition d'un grand nombre de ces chaînes élémentaires.

On peut admettre que des réarrangements s'effectuent à 300°, au sein du polymère, entre groupements de signes opposés. La fraction soluble d'emblée serait formée de chaînes ne portant plus, au maximum, que quelques rares charges ; au contraire, la partie insoluble du polymère devrait cette propriété à l'existence de liaisons électrostatiques interchaînes, unissant des groupements de signes opposés qui subsisteraient, lors du refroidissement, par un phénomène de trempe.

La solubilisation, sous l'action de l'éthanediol-1,2 par exemple, se ferait d'après le schéma suivant :



L'hypothèse que nous venons de formuler explique notamment :

1/ l'existence d'une fraction insoluble ayant une teneur en halogène égale au pourcentage théorique.

2/ le pouvoir élastique du caoutchouc minéral.

3/ la solubilisation sous l'action des glycols.

4/ l'inefficacité de tous les promoteurs de polymérisation.

5/ la modification lors de la polymérisation, des propriétés électriques du chlorure de phosphonitrile (cf. page 13).

6/ la solubilisation, dans un premier temps, de la fraction réticulée dans des solvants fortement polaires comme le DMF ou la cyclohexanone.

CHAPITRE II

ACTION DE DIALCOOLS ALIPHATIQUES OU DE DIPHENOLS SUR LES CHLOROPHOSPHAZENES EN MILIEU ALCALIN

A - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

B - ACTION DES DIOLS SUR LE CYCLOPHOSPHAZENE

1/ en présence de pyridine
2/ en présence d'une autre base tertiaire
3/ en présence d'un dérivé alcalin
4/ en simple mélange
5/ conclusions

- Tableau récapitulatif des corps cristallisés nouveaux obtenus
- Conclusions

C - PROPRIETES CHIMIQUES DES ESTERS PHOSPHONITRILIQUES SPIRANIQUES PRECEDENTS

1/ réactions définies portant sur les liaisons du phosphore à l'oxygène
2/ essais ayant pour objectif la polymérisation du cycle phosphazénique

D - ESSAIS DE PREPARATION D'ESTERS SPIRANIQUES POLYPHOSPHAZENIQUES

A - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreux dérivés de substitution plus ou moins bien définis, obtenus par action de monoalcools aliphatiques ou de phénols sur les chlorures de phosphonitrile trimère ou tétramère ont été décrits. Dans son livre intitulé "Phosphorus and its compounds" (120) publié en 1958, J.R. VAN WAZER a pu écrire à ce propos (page 322) : "Bien que les réactions des chlorures de phosphonitrile avec les alcools et les phénols aient fait l'objet de travaux considérables, aucun ester.... n'a pu être isolé et identifié avec certitude". La réaction d'estérification est, de façon générale, lente. L'action d'un alcool sur le chlorure de phosphonitrile donne lieu à de nombreuses réactions parasites (1 à 4). Nous les écrirons pour un motif élémentaire.

$$-N=PCl_2- + 2\,ROH \longrightarrow -N=P(OR)_2- + 2\,HCl$$

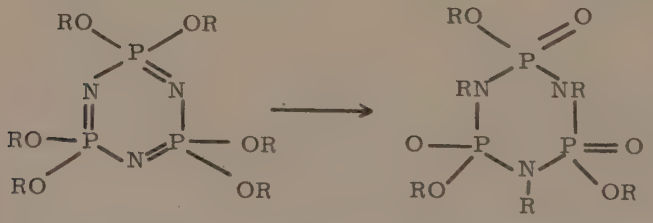
1/ $-NP(OR)_2- + HCl \longrightarrow -N=P(OR)(OH)- + RCl$

2/ $-NPCl_2- + 2\,ROH \longrightarrow -N=P(OR)(OH)- + RCl + HCl$

3/ $2 \times -N=P(OR)(OH)- \longrightarrow -N=P(OR)-O-P(OR)=N- + ROH$

4/ $2 \times -N=P(OR)_2- \longrightarrow -N=P(OR)-O-P(OR)=N- + ROH$

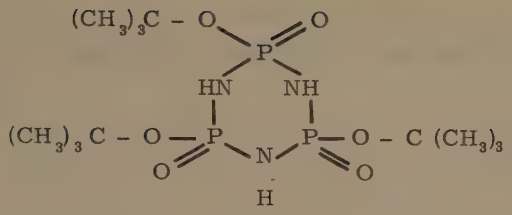
FITZIMMONS et SHAW (72) ont mentionné des transpositions inattendues à partir d'esters méthyliques et éthyliques.



$R = CH_3$ ou C_2H_5

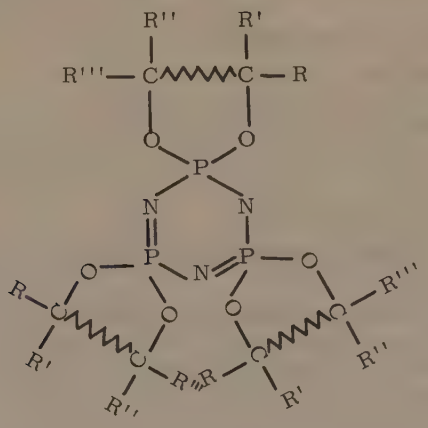
Ces composés fournissent des chlorhydrates stables et bien cristallisés. BEZMAN et REED (73) ont signalé la formation d'un produit analogue obtenu à partir d'acide benzoïque et de chlorure de phosphonitrile ($R : C_6H_5 - C(=O)-$)

Enfin, BECKE-GOEHRING et KOCH (74) ont isolé, par action de tertiobutoxyde de sodium sur le chlorure de phosphonitrile trimère, d'une part de l'isobutène, d'autre part le composé de formule suivante :



Les quelques esters isolés se présentent en général sous forme d'huiles qui, par chauffage, se décomposent, en donnant des polymères réticulés insolubles (75, 76). Le plus souvent ces esters s'hydrolysent facilement et la chaleur les dégrade sans qu'il y ait polymérisation, même sous l'action de catalyseurs (77).

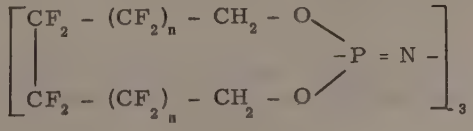
Dans l'espoir d'obtenir des dérivés stables, nous avons appliqué une règle classique de la chimie, en essayant de former un cycle sur chaque atome de phosphore. L'action, dans des conditions variées des diols aliphatiques ou aromatiques sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère nous a effectivement permis d'obtenir une série de composés cristallisés de formule générale :



Les travaux mentionnés ci-après ont été publiés alors que nous avions déjà réussi à isoler certains des esters cycliques décrits au cours de ce chapitre, ainsi qu'en fait foi le pli cacheté n° 14 368 déposé le 25 février 1963 à l'Académie des Sciences (voir page 40).

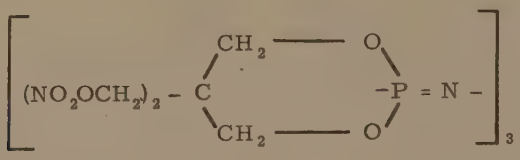
RÄTZ et ses collaborateurs (78) ont préparé quelques esters cycliques aliphatiques perfluorés par action de l'alcoolate d'un alcool aliphatique perfluoré sur les cyclochlorophosphazènes.

Ils ont pour formule générale :



Très stables, on ne peut les polymériser.

De même (79) des dérivés de formule ci-dessous ont été isolés.



D'autre part, de nombreux brevets concernent les réactions, dans des conditions variées, de composés polyhydroxyaromatiques sur les oligohalogènocyclophosphazènes. C'est ainsi, par exemple, que la "General Dynamics" (80) fabrique maintenant, à l'échelle pilote, des résines obtenues par action de divers polyphénols sur des halogénocyclophosphazènes en solution dans la pyridine, sans que des dérivés cycliques ou linéaires définis aient été isolés. (cf. Brevet "Walker Extract and Chemical Co", réf. 81 et Brevet russe, réf. 82).

B - ETUDE DE L'ACTION DES DIOLS SOUS DIVERSES CONDITIONS

Nous étudierons successivement les réactions :

1/ en présence de pyridine
2/ en présence d'une autre base tertiaire
3/ en présence d'un dérivé sodé intermédiaire
4/ en simple mélange (rappel du chapitre I)

1/ Réactions en présence de pyridine

Formation d'une combinaison d'addition chlorure de phosphonitrile-pyridine.

Les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère dissous dans une base tertiaire telle que la pyridine, la triéhylamine ou la diméthylaniline , présentent une grande réactivité chimique, propriété que leur caractère de chlorure d'acide permettait de prévoir.

Certains auteurs ont émis l'hypothèse de la formation d'un produit d'addition instable de formule $(PCl_2N)_3$ 6 NR_3 (I) (83,84). D'autres chercheurs ont mis en doute l'existence de semblables combinaisons (27,85). Pour notre part, nous avons observé la formation d'un composé cristallisé avec la pyridine.

Une solution de chlorure de phosphonitrile trimère dans la pyridine, portée à 70° pendant quelques instants, laisse déposer, par addition d'hexane, des cristaux, alors que le chlorure de phosphonitrile est soluble dans l'hexane. Les tentatives d'isolement de ce produit, tentatives dont la description suit, nous en ont montré l'extrême instabilité ; des traces d'eau suffisent à le détruire tandis qu'un vide trop poussé a pour effet de le décomposer en pyridine et chlorure de phosphonitrile trimère. Ces essais ont été conduits de la façon suivante :

La réaction est effectuée dans une ampoule que l'on scelle en fin d'opération (figure n° 2). La solution de chlorure de phosphonitrile trimère (5 g

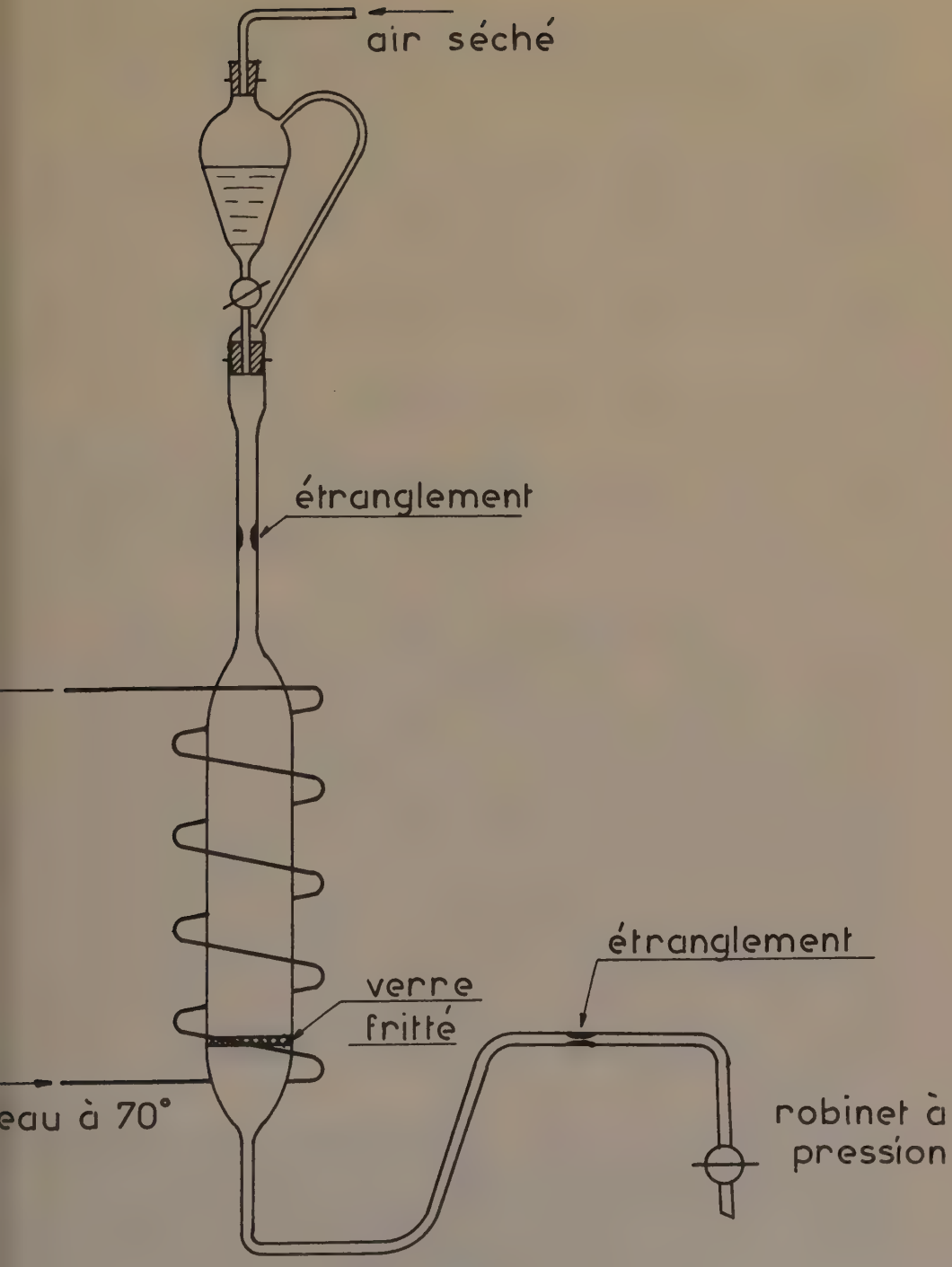

air séché
étranglement
étranglement
verre
fritté
eau à 70°
robinet à
pression

Fig. 2

dans 30 cm^3 de pyridine) est chauffée à 70° dans l'ampoule, à l'aide d'un manchon à circulation d'eau chaude. Après quelques minutes on laisse revenir à température ambiante. L'addition de 70 cm^3 d'heptane a pour effet de précipiter un composé bien cristallisé, du moins lorsque toute trace d'eau a été éliminée.

Plusieurs lavages à l'aide de petites quantités d'hexane fournissent des aiguilles incolores devenant opaques lorsque le précipitant est totalement éliminé, on sèche sur le filtre et scelle l'ampoule sous un léger vide ; malgré cette précaution, l'ensemble devient rapidement pâteux et bientôt les cristaux se liquéfient entièrement.

Le composé d'addition chlorure de phosphonitrile-pyridine, doit vraisemblablement son insolubilité dans l'hexane à sa nature polaire, en effet, les deux constituants, pris séparément, sont solubles dans les hydrocarbures saturés.

OBTENTION DE TRIPYROCATECHOCYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Nous donnerons, à titre d'exemple, le mode opératoire servant à préparer l'un de nos composés, les autres s'obtenant de façon analogue ; toutefois, la méthode de purification diffère parfois d'un corps à l'autre. Nous décrirons rapidement les principales caractéristiques de chacun des dérivés isolés ainsi que les solvants d'extraction et de recristallisation retenus.

- Mode opératoire

348 g de chlorure de phosphonitrile trimère (1 mol-g) sont dissous dans 2500 cm^3 de pyridine contenus dans un ballon à 3 tubulures, pourvu d'un dispositif d'agitation et d'une ampoule à brome (figure n° 3), cela à - 10°C environ. La température étant maintenue entre - 8° et - 12°, on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 440 g de pyrocatéchine (4 mol-g) dans 800 cm^3 de pyridine, soit un excès de 25 % par rapport à la quantité théorique ; cette opération dure 1 h 30 ; à la fin, la solution jaune clair se trouble lentement, des cristaux se déposent. Après 16 heures à - 10°, ces derniers sont devenus très abondants et leur volume n'augmente plus. On refroidit jusqu'à - 35° en 1/2 heure, ce qui permet d'essorer sur un büchner en verre fritté, sans que la température monte au-dessus de - 10°. Les cristaux recueillis sont séchés à 40° dans une étuve à vide (poids sec : 700 g) ; ils sont constitués pour 50 % environ par le dérivé attendu de la pyrocatéchine et, pour le reste, par du chlorhydrate de pyridine. Ce dernier est éliminé par lavage avec de l'eau distillée glacée, puis avec de l'acide chlorhydrique N/20 et de nouveau avec de l'eau distillée. On vérifie que les dernières eaux de lavage ne donnent plus de louche avec une solution de nitrate d'argent. Après séchage sous vide à 40°, il reste environ 350 g de cristaux du produit attendu, presque pur, soit environ 75 % du rendement théorique.

- Purification

Le solvant employé pour la recristallisation est le diméthylformamide (DMF) dans la proportion de 28 g de produit pour 100 cm^3, la température doit rester inférieure à 100°, afin d'éviter toute décomposition. Après trois recristallisations successives, les 300 g de cristaux obtenus sont extraits par le benzène, dans un Kumagawa. Le produit essoré et séché à 40° dans une étuve à vide, présente un bel aspect. Examiné au microscope, il apparaît sous forme de petits rectangles, se sublimant sous vide.

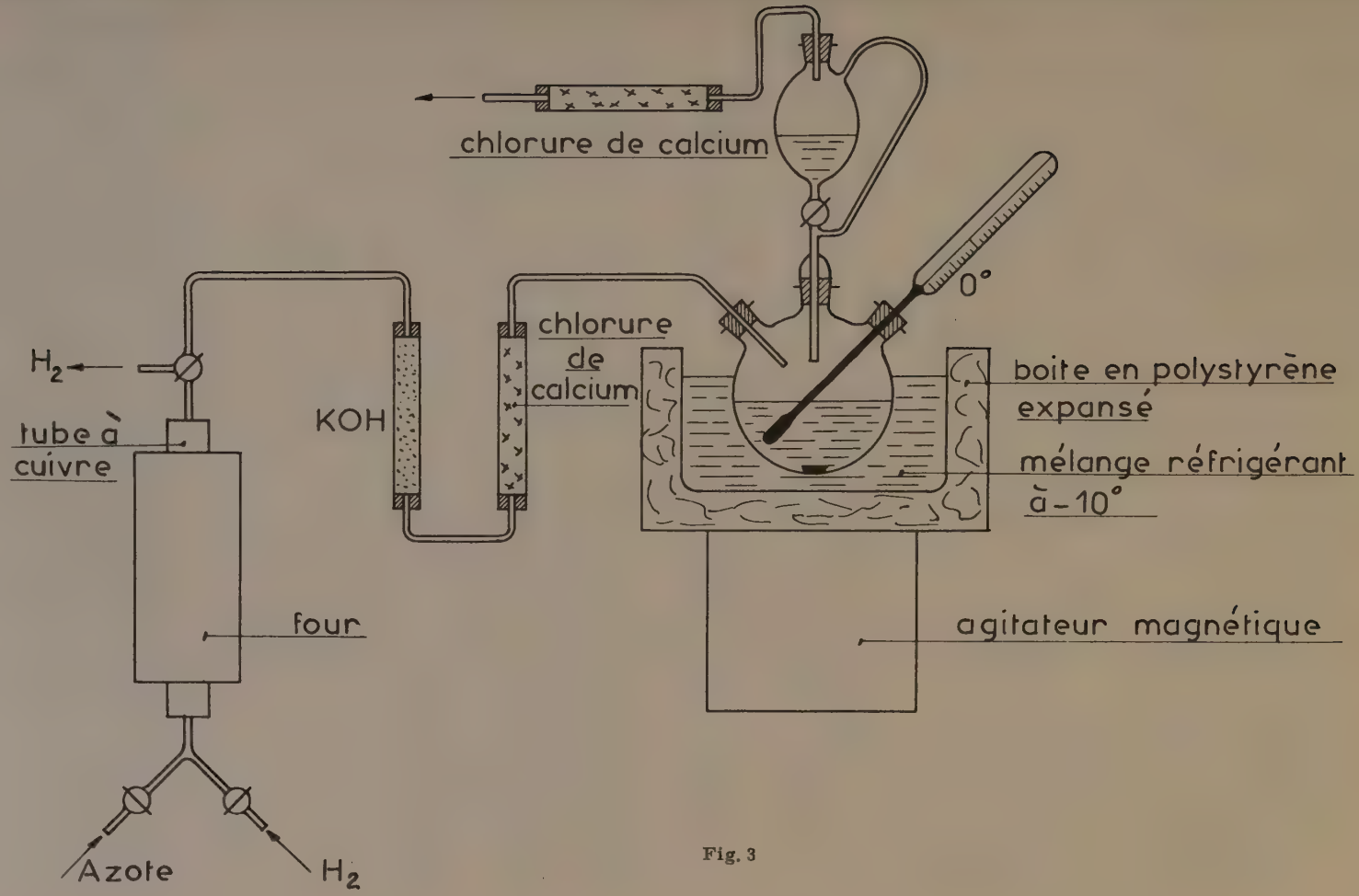
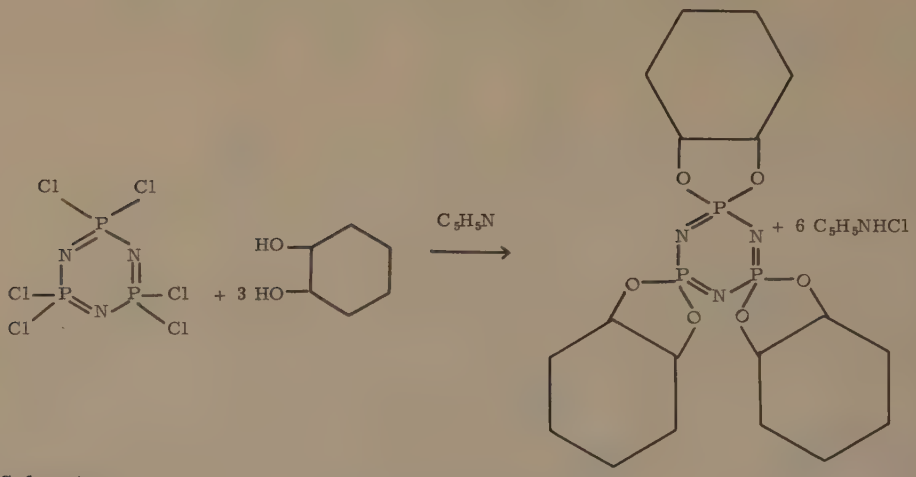

chlorure de calcium
0°
chlorure
de
calcium
H_2
KOH
tube à
cuivre
boite en polystyrène
expansé
mélange réfrigérant
à -10°
four
agitateur magnétique
Azote
H_2

Fig. 3

Le rendement final atteint 290 g, soit 63 % de la théorie.



- Solvants

DMF, DMSO et solvants aromatiques

- Analyses

	C %	H %	N %	O %	P %
trouvé	46,98	2,81	9,39	20,45	20,80
calculé	47,09	2,63	9,21	20,68	20,39

pour $C_{18}H_{12}N_3P_3O_6$

Ce dérivé se sublime sous vide.

- Point de fusion

238° (temp. non corrigée)

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans C_6H_6 : 447 (calculée 459)

- Spectre IR (en cm^{-1})

P = N 1215

P - O - : 830

O - φ : 1260 - 1270

: 740

- Note

En février 1964 ALLCOCK et ses collaborateurs (86, 87) ont publié une méthode de préparation du tri(phénylène-dioxy-1, 2)triphosphazatriène. Le procédé utilisé est semblable au nôtre, mais la pyridine a été remplacée par de la triéthylamine. Nos résultats avaient été consignés sous la forme d'un pli cacheté, remis en dépôt, une année auparavant (25 février 1963) à l'Académie des Sciences. Ce pli a été ouvert, à notre demande, le 17 février 1964 et publié le 16 mars 1964 (88).

- Détails techniques

La pyridine doit être anhydre, on la distille sur potasse directement dans le ballon à 3 tubulures, au début des opérations, sous un courant d'azote pur. Un autre procédé consiste à ajouter à la pyridine une faible quantité de chlorure de phosphonitrile trimère ou tétramère (10 g/1), puis à distiller, sous la pression normale. L'azote doit être séché et l'oxygène éliminé, cela par passages successifs sur de la tournure de cuivre chauffée à 350°, des pastilles de potasse et du chlorure de calcium.

Importance relative des divers facteurs

a) Influence du poids relatif d'éthanediol-1,2 ajouté

Un excès de 20 à 25 % du diol réduit à quelques heures seulement le temps nécessaire pour obtenir une substitution complète, tandis que l'emploi de la quantité stoechiométrique entraîne des durées de réaction de l'ordre de quelques dizaines d'heures, mais le rendement est alors supérieur de 10 % environ.

b) Influence de la concentration en chlorure de phosphonitrile

Les concentrations doivent être relativement faibles (inférieures à 15 %) afin de limiter, dans la mesure du possible, les réactions parasites :

- Durée ..... 16 heures
- Température ..... - 10°C
- Concentration en g/100 cm^3 .... 13 22
- Rendement en cristaux % 63 43

c) Dilution au moyen d'un solvant inerte

Les rendements, dans un temps donné, se trouvent, ainsi que l'on peut s'y attendre, considérablement abaissés, lorsqu'on n'utilise que la quantité stoechiométrique de pyridine, les autres réactifs étant dissous dans un solvant inerte (le benzène par exemple). Afin de ne perdre, malgré tout, au cours de chaque opération, que le minimum de pyridine, nous la récupérons par distillation en fin d'opération.

d) Influence de la température

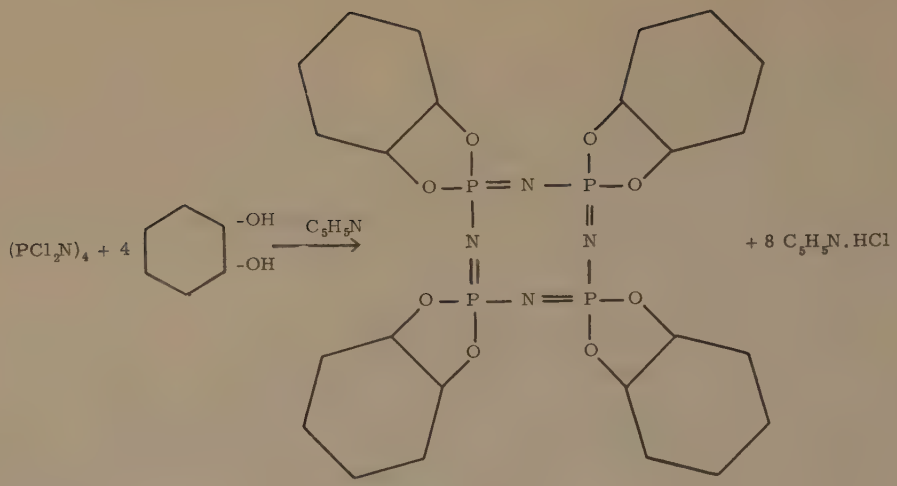
Les meilleurs rendements en esters cycliques sont obtenus pour des températures inférieures à - 10°.

Température	Durée	Rendement en cristaux bruts
- 20°	48 h	82 %
- 12°	16 "	85 %
+ 15°	10 "	33 %

- TETRA (O-PHENYLENE) DIOXYCYCLOTETRAPHOSPHAZATETRAENE ou TETRAPYROCATECHOCYCLO - TETRAPHOSPHAZATETRAENE

Il se forme à partir de pyrocatéchine et de chlorure de phosphonitrile tétramère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La durée de la réaction est plus longue (36 heures) que dans le cas du trimère et le rendement plus faible (23 % en produit brut).

- Solvant de recristallisation

DMF (16 g/100 cm^3 à 100°)

- Rendement en produit pur : 17 %

- Solubilités

soluble dans le DMF et le DMSO
peu soluble dans les autres solvants usuels

- Analyse

	C %	H %	N %	P %	O %
trouvé	47,41	2,92	9,10	20,12	21,03
calculé pour $C_{24}H_{16}N_4P_4O_8$	47,09	2,63	9,21	20,39	20,68

- Point de fusion : 251°

- Spectre IR (en cm^{-1})

Le spectre dans le DMF est identique à celui obtenu dans le cas du trimère. De façon générale les spectres IR des produits décrits ci-après ont été pris, lorsque leur solubilité était suffisante, soit dans le DMF, soit dans le chloroforme. Nous ne donnerons que la longueur d'onde des raies les plus caractéristiques.

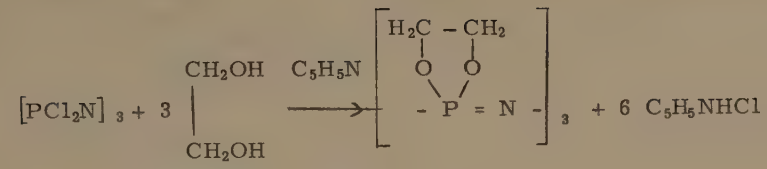
- Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de ces composés seront étudiées page 54.

TRI (ETHANEDIOXY-1,2) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE OU TRIETHYLENE GLYCOCYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Il est obtenu à partir d'éthanediol-1,2 et de chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la réaction

La réaction est achevée après 4 heures à - 10°, le produit formé, peu soluble dans la pyridine, est isolé, en même temps que le chlorhydrate de pyridine, par filtration.

- Solvant de recristallisation

DMF (12 g/100 cm^3 à 100°)

- Rendement en produit pur après 3 recristallisations : 57 %

- Solubilités

Aiguilles blanches solubles dans le DMF, le DMSO et l'acide acétique. La solubilité est faible dans les autres solvants usuels.

- Analyse

	C %	H %	O %	N %	P %
trouvé	22,60	4,01	30,61	13,41	29,32
calculé pour $C_6H_{12}O_6P_3N_3$	22,85	3,80	30,47	13,33	29,52

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans l'acide acétique : M = 307 ($M_{calc.}$ = 315).

- $F_{déc.}$ = 200°

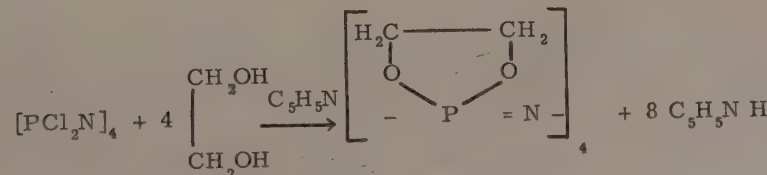
- Spectre IR (en cm^{-1})

P = N : 1220
P - O - C : 1190
- CH_2 - : 1450

TETRA (ETHANEDIOXY-1,2) TETRACYCLOPHOSPHAZATETRAENE OU TETRAETHYLENE GLYCOCYCLOTETRAPHOSPHAZATETRAENE

Il se forme à partir d'éthanediol-1,2 et de chlorure de phosphonitrile tétramère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La durée de la réaction est voisine de 10 heures à - 15°. Le rendement en produit brut est faible (21 % de la quantité théorique).

- Solvant de recristallisation

DMF (8 g/100 cm^3 à 100°)

- Rendement en produit pur après 2 recristallisations : 17 %

- Solubilités

Aiguilles incolores, solubles dans le DMF, le DMSO et l'acide acétique, peu solubles dans les autres solvants usuels. De façon générale, la solubilité des dérivés du tétramère est plus faible que celle de leurs homologues trimères.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	23,21	4,01	13,10	29,30
calculé pour $C_8H_{16}N_3P_3O_8$	22,85	3,80	13,33	29,52

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans l'acide acétique : M = 412 ($M_{calc.}$ = 420)

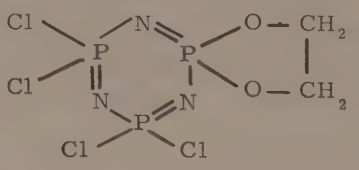
- $F_{déc.}$ = 210°

- Spectre IR (en cm^{-1})

P = N 1220
P - O - C : 1190
- CH_2 - 1455

- Note

Dans une récente publication (97) WENDE et SOEL ont obtenu par action d'hexachlorocyclotriphosphazatriène (I) sur le glycol en solution dans le benzène et en présence de pyridine, un composé de formule :



Ils ajoutent que le glycol dissous dans la pyridine réagit sur le chlorure de phosphonitrile trimère, donnant un produit de polycondensation insoluble se décomposant au-dessus de 300° sans fondre. Ces auteurs ont effectué la réaction à la température de 50° environ, ce qui explique qu'ils n'aient pu isoler de produit cristallisé. Tout dernièrement, NIKOLAEV et ERT-T'IEN WANG (115)

ont obtenu des composés de formule générale $P_3N_3(OROH)_6$ par action du dérivé monosodé de certains glycols :

R : $- CH_2 - CH_2 -$

$- (CH_2)_4$

$- CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 -$

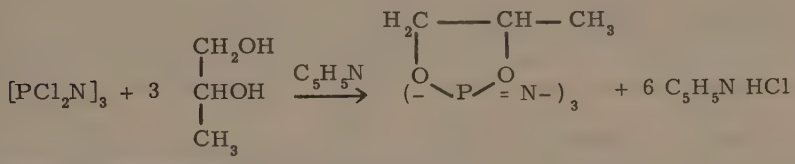
$- CH_2 - CHOH - CH_2 -$

Enfin, la Co. SHELL a déposé un brevet (116) décrivant la préparation d'esters phosphazéniques obtenus par action de certains glycols sur des dérivés phosphonitriliques halogénés en présence de divers carbonates alcalins. Ces produits sont utilisés comme lubrifiants et agents d'ignifugation des plastiques. Il n'est pas fait mention de l'existence de composés cristallisés définis.

TRI (PROPANEDIOXY-1,2) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Il se forme à partir de propanediol-1,2 et de chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La réaction est achevée après 6 heures, le composé formé est cette fois soluble dans la pyridine. On sépare le chlorhydrate par filtration, puis le filtrat est évaporé sous vide au quart de son volume, le composé recherché est alors isolé après une nouvelle filtration.

- Solvants de recristallisation

DMF, chloroforme, puis benzène.

- Rendement en produit pur : 65 %

- Solubilités

Fines aiguilles solubles dans le chloroforme (5 g/100 cm^3) et ses homologues, l'acide acétique, le DMF (22 g/100 cm^3) le DMSO, le sulfure de carbone, la pyridine, et l'acétone, insolubles dans l'eau froide, l'éther et les hydrocarbures saturés.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	30,39	5,85	11,28	26,54
calculé pour $C_9H_{18}O_6N_3P_3$	30,25	5,04	11,76	26,05

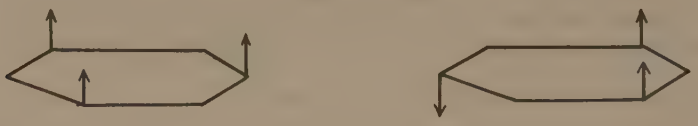
- $F_{déc.}$ = 220°

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans le benzène : M = 349 ($M_{calc.}$ = 357)

Essais de séparation des deux isomères possibles du tri (propanedioxy-1,2)cyclo-triphosphazatriène

La représentation spatiale schématique du tri(1,2-propane dioxy) cyclotriphosphazatriène dans laquelle l'orientation des groupements CH_3 est représentée par des flèches, montre que ce composé est susceptible d'exister sous deux formes isomères :



Il nous a effectivement été possible de séparer deux espèces cristallisées différant par leur température de décomposition et leurs solubilités. Cette séparation a été effectuée par précipitation fractionnée, à l'aide d'eau glacée, d'une solution à 10 % environ du produit brut dans le DMF. La première fraction précipitée (environ la moitié du produit en solution), est alors isolée par filtration (filtrat A), lavée à l'eau et séchée sous vide. Les opérations précédentes sont renouvelées par trois fois. Cette méthode nous a permis d'isoler, à partir de 35 g de produit brut, 2,2 g d'un composé cristallisé se décomposant sans fondre au-dessus de 250°. Le second isomère est isolé par précipitation fractionnée, à l'aide de quantités croissantes d'eau glacée, du filtrat A. Seule la dernière fraction précipitée (2,8 g est conservée, $F_{déc.}$ = 135°).

Les spectres IR de ces deux composés sont analogues, mais leurs solubilités diffèrent et sont, dans le chloroforme, respectivement voisines de 4 % et de 9 %. Les analyses, dont les résultats figurent ci-après, ont fourni des résultats correspondant à la formule brute $C_3H_6O_2PN$, tandis que les masses moléculaires, déterminées par cryoscopie dans le benzène, sont celles d'un trimère.

a) Le composé le moins soluble se décompose au-dessus de 250°.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	30,40	5,65	11,42	26,10
calculé pour $C_9H_{18}O_6P_3N_3$	30,25	5,04	11,76	26,05

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans le benzène : M = 364 ($M_{calc.}$ = 357)

Une étude par RMN due à l'obligeance de Monsieur G. WEILL, Maître de Conférences, que nous remercions ici, n'a pas permis de distinguer de différences appréciables entre les deux espèces cristallines isolées.

b) Le dérivé le plus soluble se décompose au-dessus de 135°.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	30,20	5,48	11,30	26,48
calculé pour $C_9H_{18}O_6P_3N_3$	30,25	5,04	11,76	26,05

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans le benzène : M = 369 ($M_{calc.}$ = 357)

TETRA (PROPANEDIOXY-1,2) TETRACYCLOPHOSPHAZATETRAENE

- Caractère particulier de la préparation

Durée de la réaction : environ 7 heures. La pyridine est alors évaporée sous vide au quart de son volume et le produit recherché est isolé par filtration.

- Rendement en produit pur : 14 %

- Solubilités

Ce sont de fines aiguilles solubles dans le chloroforme, le benzène, l'acide acétique, le DMF, la pyridine, l'acétone, insolubles dans l'eau froide, l'éther sulfurique et les hydrocarbures saturés.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	30,58	5,80	11,58	26,86
calculé pour $C_{12}H_{24}O_8N_4P_4$	30,25	5,04	11,76	26,05

- $F_{déc.}$: 220°

- Masse moléculaire

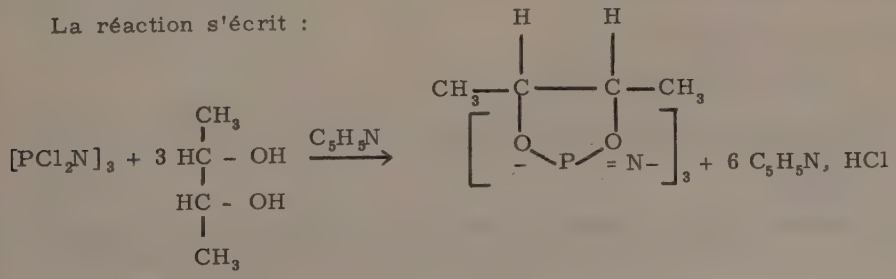
Trouvée par cryoscopie dans l'acide acétique : M = 465 ($M_{calc.}$ = 476)

Les rendements en produit brut étant faibles (inférieurs à 20 %) les quantités de cristaux dont nous disposions étaient insuffisantes pour permettre la séparation d'éventuels isomères.

TRI (BUTANEDIOXY-2,3) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Il se forme à partir de butanediol-2,3 et de chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La réaction est terminée après environ 5 heures.

- Rendement en produit brut : 45 %

- Solvants de recristallisation

Chloroforme, puis benzène.

- Rendement en produit pur : 38 %

- Solubilités

Bâtonnets solubles dans les solvants chlorés, les solvants aromatiques, le DMF, le DMSO, l'acétone, l'alcool éthylique.

- Analyse

	C %	H %	O %	N %	P %
trouvé	36,28	6,44	23,94	10,81	23,52
calculé pour $C_{12}H_{24}O_6P_3N_3$	36,10	6,01	24,06	10,60	23,30

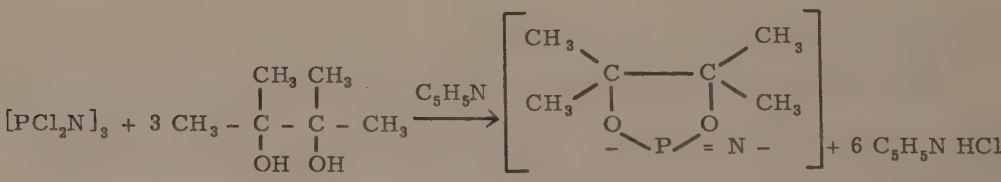
- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans le benzène : M = 417 ($M_{calc.}$ = 399)

- $F_{déc.}$ = 180°

TRI (METHYL-2,3 BUTANEDIOXY-2,3) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Obtenu à partir de diméthyl-2,3 dihydroxy-2,3 butane (pinacol). La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La réaction est achevée après 5 heures à - 15°. Le produit formé est soluble dans la pyridine, qui doit être évaporée au quart de son volume avant filtration des cristaux.

- Solvants de recristallisation

Chloroforme, puis benzène.

- Rendement en produit pur : 48 %

- Solubilités

Aiguilles incolores solubles dans la plupart des solvants organiques à l'exception des éthers et des alcanes.

- Analyse

	C %	H %	O %	N %	P %
trouvé	44,80	7,47	19,90	8,75	19,10
calculé pour $C_{18}H_{36}O_6N_3P_3$	44,72	7,45	19,87	8,69	19,25

- Masse moléculaire

Trouvée par cryoscopie dans l'acide acétique : M = 488 ($M_{calc.}$ = 483)

- F : 201°

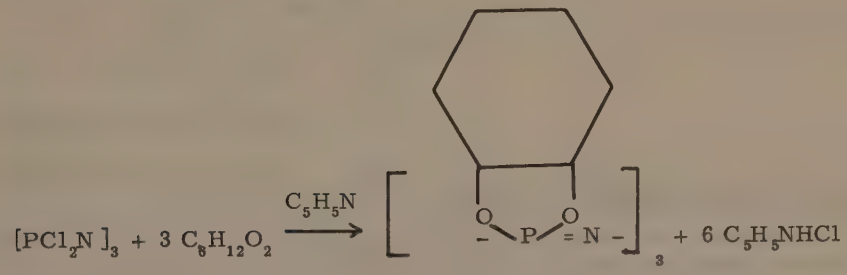
- Spectre IR (en cm^{-1})

P = N : 1215
(CH_3) – C : 1378
P – OC : 1045 et 1160

TRI (DIHYDROXYCYCLOHEXANE-1,2) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Obtenu par action de cyclohexanediol-1,2 sur le chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la préparation

La réaction, effectuée à partir du mélange commercial des cyclohexanediol-1,2 cis et trans, est achevée après 5 heures à – 15° et permet d'isoler un produit blanc amorphe, soluble dans la majorité des solvants organiques. Le spectre IR de ce produit révèle la présence de nombreux groupements hydroxyles. Par chauffage au-dessus de son point de fusion (190°), il se prend en une masse insoluble et dégage de l'eau. Le composé cristallisé recherché est obtenu par précipitation fractionnée d'une solution à 15 % du produit brut dans le diméthylformamide. (Rapport en volume solution-précipitant : 1/3).

- Solvant de recristallisation : DMF.

- Poids des cristaux obtenus

3,7 g à partir de 25 g de cyclohexanediol-1,2.

- Solubilités

Bâtonnets solubles dans le DMF et le DMSO, assez peu solubles dans les autres solvants usuels.

- Analyse

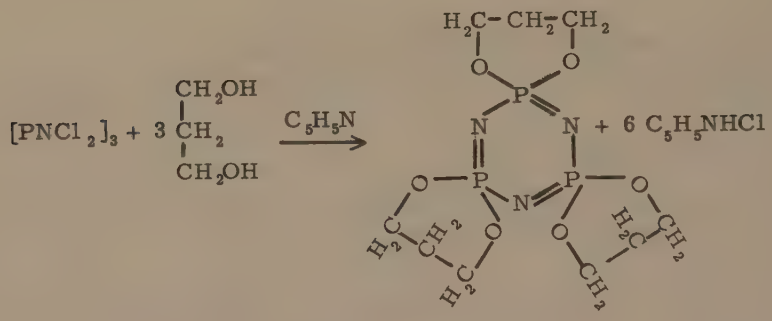
	C %	H %	N %	P %
trouvé	46,03	5,30	9,27	20,01
calculé pour $C_{18}H_{24}O_6P_3N_3$	45,84	5,09	9,07	19,74

- F = 228°

TRI (PROPANEDIOXY-1,3) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Obtenu à partir de propanediol-1,3 et de chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la réaction

La réaction est terminée après 4 heures à - 10°. Le produit attendu, peu soluble, précipite dans la pyridine ; on l'élimine par filtration.

- Solvant de recristallisation

DMF (12 g/100 cm^3 à 100°)

- Rendement en produit pur : 68 %

- Solubilités

Ce sont de fines aiguilles peu solubles dans les solvants usuels. Le meilleur solvant est le DMF.

- Analyse

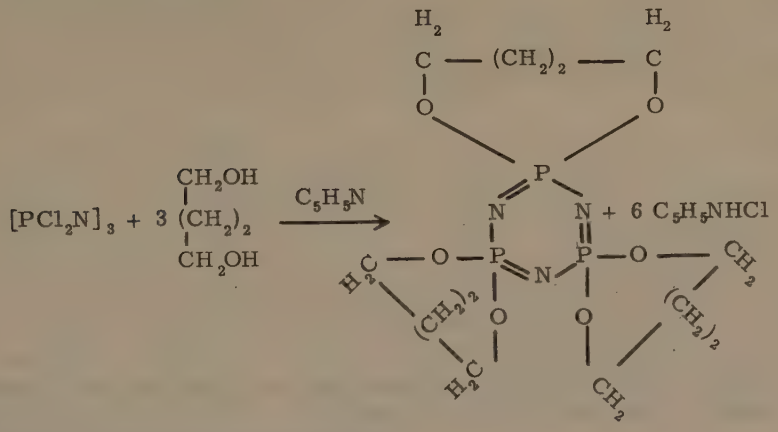
	C %	H %	N %	P %
trouvé	30,01	5,71	11,35	26,10
calculé pour $C_9H_{18}O_6N_3P_3$	30,25	5,04	11,76	26,05

F : 280°

TRI (BUTANEDIOXY-1,4) CYCLOTRIPHOSPHAZATRIENE

Obtenu par réaction de butanediol-1,4 sur le chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction s'écrit :



- Caractère particulier de la réaction

La réaction demande 10 heures à - 15° pour être complète. Le produit attendu, peu soluble dans la pyridine, précipite ; on l'isole par filtration, avec un rendement de 38 %.

- Solvant de recristallisation : DMF

- Rendement en produit pur : 33 %

- Solubilités

Aiguilles incolores peu solubles dans les solvants usuels.

- Analyse

	C %	H %	O %	P %	N %
trouvé	36,80	6,20	24,61	10,70	23,40
calculé pour $C_{12}H_{24}O_6P_3N_3$	36,10	6,01	24,06	10,60	23,30

- F : 210°

2/ Autres glycols expérimentés

a) Action du pentanediol-1,5 sur le chlorure de phosphonitrile trimère

La réaction est effectuée dans la pyridine, suivant le mode opératoire habituel. Le filtrat visqueux est évaporé sous vide, il devient bientôt solide, ce qui rend l'extraction à l'aide d'éther pratiquement inefficace. On se borne à éliminer autant que possible la pyridine par évaporation dans un dessiccateur à vide, en présence d'acide sulfurique. Ensuite, par addition de 400 cm^3 d'eau glacée, le chlorhydrate de pyridine et le pentanediol-1,5 en excès se dissolvent, en laissant une masse blanche, malléable, n'adhérant pas aux parois

du bécher et se laissant étirer facilement. Cette pâte est lavée par trituration dans l'eau glacée. Après séchage, les 10 g de produit brut ainsi obtenu (rendement : 80 %)sont dissous dans 100 cm^3 de DMF, filtrés et précipités par addition de 1000 cm^3 d'eau glacée. Le produit se fixe autour de l'agitateur en prenant la consistance d'une masse élastique et malléable. Trois opérations similaires, répétées sur le même échantillon, fournissent finalement 8 g d'un produit blanc, qui, séché, se présente sous l'aspect d'une résine friable incolore, soluble dans la pyridine, le DMF, le DMSO et les solvants chlorés, se gonflant énormément par chauffage et se décomposant au-dessus de 280°.

- Analyse

	C %	H %	N %	P %
trouvé	41,80	7,02	9,27	20,56
calculé pour $C_{15}H_{30}O_6N_3P_3$	40,81	6,80	9,52	21,09

La spectrographie IR révèle l'existence de groupements hydroxyles, le pic correspondant est toutefois peu marqué.

Lorsque la réaction est effectuée entre 0° et + 10°, la teneur en carbone est plus forte et le nombre de groupements hydroxyles plus important, le pic correspondant étant cette fois accentué :

	C %	H %	N %	P %
trouvé	44,10	7,85	8,80	20,06

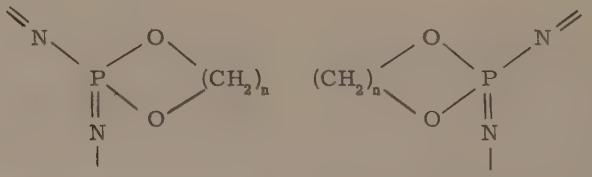
Enfin, à une température supérieure à + 10°, se forme une résine insoluble.

Les observations qui précèdent peuvent s'expliquer de la façon suivante :

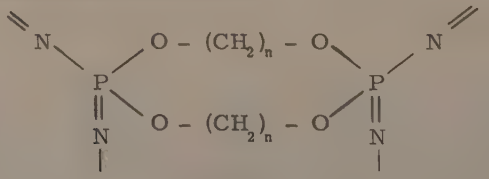
- l'action des dialcools sur les motifs - PCl_2N - peut conduire à trois types structuraux distincts.

Ce sont :

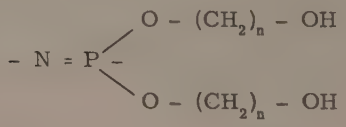
a) des groupes cycliques sur les P, comme dans le cas des glycols-1,2,



b) des ponts intercycles,



c) des chaînes latérales ouvertes hydroxylées à leur extrémité,



Ces trois types structuraux principaux se forment simultanément et conduisent à des arrangements complexes intéressant à la fois deux ou plusieurs cycles phosphazéniques.

Ce sont, de même, vraisemblablement les réactions engendrant les types b) et c) qui expliquent les rendements parfois médiocres obtenus lors de la formation de nos esters phosphonitriliques cycliques. Ces réactions indésirables sont certainement responsables du fait que, de façon générale, l'octachlorophosphazatétraène fournit des esters cycliques cristallisés définis avec un rendement plus faible que celui observé dans le cas du trimère.

b) Action du butanediol-1,4 sur le chlorure de phosphonitrile tétramère

Le butanediol-1,4 réagit, dans les conditions habituelles, sur l'octachlorocyclophosphazatétraène et donne, non plus comme le trimère, un composé cristallisé, mais une résine incolore, friable, se ramollissant vers 200°. Un spectre IR de ce composé révèle la présence de groupements hydroxyles.

c) Action de composés di- ou polyhydroxylés divers

Le glycérol (trihydroxy-1,2,3 propane), la monochlorhydrine du glycérol, l'aldéhyde protocatéchique, le diéthylèneglycol $CH_2OH - CH_2 - O - CH_2 - CH_2OH$, le thiodiglycol $CH_2OH - CH_2 - S - CH_2 - CH_2OH$, la résorcine, l'hydroquinone et le pyrogallol fournissent des résines généralement insolubles, qui précipitent au cours de la réaction.

d) Action des diols sur les cyclophosphazènes en présence d'une base tertiaire autre que la pyridine

Les bases tertiaires essayées ont été, outre la pyridine, la diméthylaniline et la triéthylamine. Les rendements sont, de façon générale, considérablement abaissés, et parfois même, il a été impossible d'obtenir le composé cristallisé recherché. La triéthylamine a donné les moins mauvais résultats : nous avons en effet réussi à isoler, avec des rendements variant de 5 à 17 %, les dérivés cristallisés attendus, par réaction, du pinacol, du propanediol-1,2, de l'éthanediol-1,2 et de la pyrocatéchine sur le chlorure de phosphonitrile trimère, mais non sur le tétramère. Les réactions ont été effectuées en présence d'un solvant inerte : le benzène ; la triéthylamine était ajoutée en quantité double de celle théoriquement nécessaire. La durée de réaction est de l'ordre de 48 heures à + 10°. Quant à la diméthylaniline, elle n'a pas conduit à des composés cristallisés, sauf dans le cas de la pyrocatéchine.

3/ Action des dérivés alcalins des diols sur les chlorures de phosphonitrile cycliques

Le dérivé métallique $\begin{matrix} | \\ -C-ONa \\ \wedge\wedge\wedge \\ -C-ONa \\ | \end{matrix}$ est obtenu par action d'une suspension de sodium ou de potassium au sein d'une solution du diol dans le xylène, suivant un procédé classique (rapport molaire diol/métal = 0,9). La réaction est complète, après quelques heures, pour des quantités de diol de l'ordre de 10 g. Sans isoler le composé formé, on ajoute une solution à 10 % de chlorure de phosphonitrile trimère dans le xylène (rapport molaire chlorure de phosphonitrile/dérivé sodé = 0,9). Un faible dégagement de chaleur se produit ; une heure après la fin de l'addition de la solution de chlorure de phosphonitrile, on porte à reflux pendant deux heures ; au cours du refroi-

dissement se déposent des cristaux pris dans une gangue pâteuse, l'extraction s'effectue, dans un Soxhlet, par le xylène ; le composé attendu cristallise. Cette méthode de préparation a été employée avec succès dans le cas de la pyrocatéchine, de l'éthanediol-1,2 et du propanediol-1,2 ; les rendements, dans tous les cas inférieurs à 20 %, sont, dans l'ensemble, légèrement améliorés, lorsque l'on emploie le dérivé dipotassé du diol.

4/Réactions, en simple mélange, de l'éthanediol sur les chlorures de phosphonitrile cycliques

Nous avons vu, chapitre I, page 15 que l'action directe des diols en absence d'une base tertiaire, se traduit par une dégradation hydrolytique du cycle phosphazénique, la température requise étant trop élevée.

5/ Conclusions

Il est possible, à partir des résultats expérimentaux décrits dans les pages qui précèdent, de dégager quelques conclusions.

a) L'hexachlorocyclophosphazène donne aisément des produits cristallisés en réagissant en milieu alcalin sur les glycols α, β et même γ avec formation de cycles sur le phosphore. Les meilleurs rendements sont, de loin, obtenus quand la réaction est effectuée en milieu pyridique, cela à une température voisine de - 10°. Lorsque les hydroxyles sont plus éloignés (pentanediol-1,5 et ses homologues supérieurs), il se forme alors des résines transparentes, incolores et fusibles. Elles sont toujours insolubles si l'on opère au-dessus de 10° ou à concentration élevée (supérieure à 10 ou 15 % par exemple).

b) Le chlorure de phosphonitrile tétramère ne donne de produits cristallisés qu'avec l'éthanediol-1,2, le propanediol-1,2 et la pyrocatéchine, encore les rendements sont-ils faibles. Tous les autres glycols conduisent à des résines transparentes, incolores et fusibles.

c) Par action directe du chlorure de phosphonitrile cyclique sur le glycol, il se produit une dégradation du cycle phosphonitrilique.

C - PROPRIETES CHIMIQUES DES ESTERS PHOSPHONITRILIQUES SPIRANIQUES PRECEDENTS

Introduction

Nous rassemblons ici quelques propriétés remarquables des composés nouveaux décrits dans le paragraphe précédent. La majeure partie de nos essais a eu pour objectif la polymérisation des cycles phosphazéniques ; de ce point de vue, nous avons été déçus, comme tous les auteurs qui se sont intéressés à des dérivés de ces cycles qui ne soient pas de simples halogénures. Seul, le tripyrocatéchophosphazatriène nous a donné une substance vitreuse incolore, dont l'insolubilité dans tous les solvants témoigne de sa haute masse moléculaire. Mais il peut s'agir là de réticulations par le seul remaniement des fonctions esters.

Nous discuterons les raisons de ces difficultés.

	Hexachlorocyclophosphazatriène	Octachlorocyclotétraphosphazatétraène
Dihydroxy-1,2 éthane	cristaux $F_{déc.}$: 200°	cristaux $F_{déc.}$: 210°
Dihydroxy-1,2 propane (α)	" $F_{déc.}$: 250°	" $F_{déc.}$: 220°
" " " (β)	" $F_{déc.}$: 130°	
Dihydroxy-1,3 propane	" $F_{déc.}$: 280°	pas de dérivé défini isolé
Dihydroxy-2,3 butane	" $F_{déc.}$: 180°	résine
Dihydroxy-1,4 butane	" $F_{déc.}$: 210°	"
Dihydroxy-1,4 époxy-2,3 butane (diéthylène glycol)	résine	"
Dihydroxy-1,4 thio-2,3 butane	"	"
Diméthyl-2,3 dihydroxy-2,3 butane (pinacol)	cristaux $F_{déc.}$: 201°	pas de dérivé défini isolé
Dihydroxy-1,2 benzène	" $F_{déc.}$: 238°	cristaux F : 251°
Dihydroxy-1,2 cyclohexane	" $F_{déc.}$: 228°	pas de dérivé défini isolé

Tableau Récapitulatif

1/ Réactions definies portant sur les liaisons du phosphore à l'oxygène

Les réactions qui vont suivre, montrent la labilité relative des liaisons - P - O -

a) Action de l'eau

Une ébullition de quelques heures en milieu aqueux suffit à dégrader les esters cycliques du paragraphe précédent. Cette décomposition est encore plus rapide (quelques minutes à 100°) en milieu aqueux faiblement acide ou basique. Dans le cas du tripyrocatéchophosphazène, il est possible de déceler la formation de pyrocatéchine, lors de ces réactions d'hydrolyse, soit par l'apparition en milieu acide et en présence de chlorure ferrique, d'une coloration verte spécifique de l'ortho-diphénol, soit par la coloration brune se développant en milieu basique et en présence d'air. De même, une solution aqueuse de soude décinormale, hydrolyse rapidement, à 50°, les esters spiraniques. La présence, après cette réaction, de groupements hydroxyles est mise en évidence par l'apparition, sous l'action du sulfure de carbone, d'une teinte jaune due à la formation d'un xanthogénate. Le milieu est alors acidifié au moyen d'acide chlorhydrique, l'addition d'une goutte de molybdate d'ammonium se traduit par l'apparition d'une coloration bleue caractéristique.

b) Action du DMF

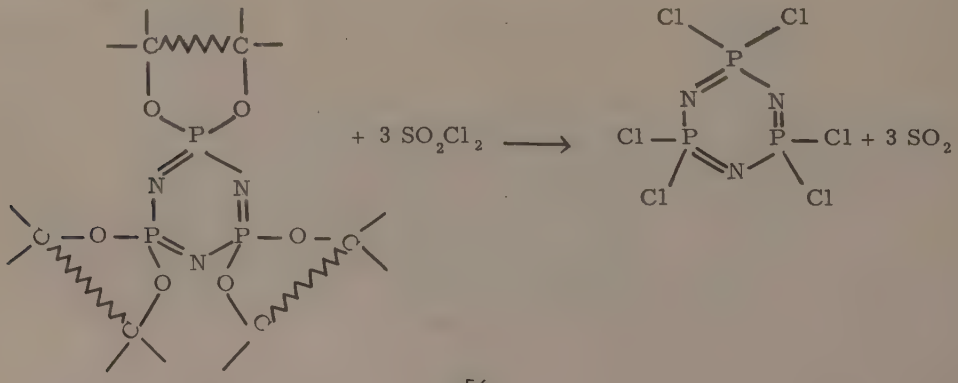
Une solution de tripyrocatéchophosphazène dans le DMF agitée en présence d'air, acquiert après quelques dizaines d'heures une coloration rouge identique à celle qui se développe au cours de l'ébullition prolongée d'une solution de pyrocatéchine dans le DMF, cette coloration est vraisemblablement due à la formation d'o-quinone.

c) Action des alcools et des amines

Le méthanol, l'éthanol, l'alcool benzylique et la diéthylamine réagissent très lentement, en simple mélange, déjà à la température ordinaire et beaucoup plus rapidement à 50° sur l'ensemble de ces composés. La formation de pyrocatéchine, dans le cas du tripyrocatéchophosphazène, peut être mise en évidence par les mêmes procédés que ceux indiqués au cours du paragraphe a).

d) Action de SO_2Cl_2

Par action du chlorure de sulfuryle sur des solutions de nos esters cycliques dans le xylène, nous avons isolé les oligochlorocyclophosphazènes correspondants :



- Mode opératoire

1 g de tripropylèneglycocyclotriphosphazatriène est mis en solution dans 15 cm^3 de xylène. Par addition à froid de 3 cm^3 de chlorure de sulfuryle, se produit un abondant dégagement gazeux, accompagné d'élévation de température. Après élimination sous vide du xylène, il reste une poudre que l'on agite avec 20 cm^3 d'heptane. Celui-ci filtré, puis évaporé laisse 0,25 g de cristaux identifiables au chlorure de phosphonitrile trimère, par leurs solubilités, leur point de fusion (113°) et leur teneur en chlore 60,95 % (théor. : 61,20 %). La même réaction a lieu dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou le sulfure de carbone.

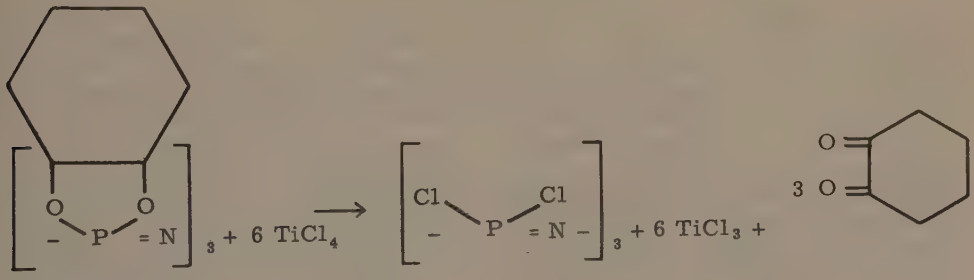
Le tétrapropylèneglycocyclotétraphosphazatétraène se comporte de façon identique et quelques cristaux d'octachlorophosphazène ont été isolés et identifiés par leur point de fusion (121°).

Un résultat analogue a été obtenu, dans les mêmes conditions, à partir des esters cycliques dérivés de l'éthanediol-1,2, du propanediol-1,3 et du butanediol-2,3.

e) Action du tétrachlorure de titane

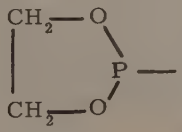
Le tétrachlorure de titane réagit sur le tripyrocatéchophosphazatriène en donnant une coloration rouge intense due vraisemblablement à la formation d'o-quinone.

Compte-tenu des observations faites au cours du paragraphe précédent, nous proposons le schéma réactionnel suivant :

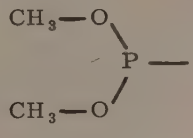


- Remarque

La labilité de la liaison du phosphore à l'oxygène, propre à l'ensemble des esters spiraniques isolés au cours du paragraphe précédent, se retrouve également dans le cas des esters spiraniques dérivés d'un phosphore trivalent. C'est ainsi que R. BERGADA (77) signale que les dioxophospholanes (formule I) font preuve d'une réactivité remarquable comparés à des composés non cycliques du type II.



I



II

La RMN du P_{31} s'est révélée infructueuse dans l'étude de la structure de ces composés.

2/ Essais ayant pour objectif la polymérisation du cycle phosphazénique

a) action de la chaleur
b) rayons ultra-violet
c) rayons γ
d) sodium et dérivés

- sodium dispersé dans le xylène
- naphtalène-sodium
- sodium en solution dans l'ammoniac liquide
- alcoolate de sodium
- lithium
- butyllithium

e) triéthylbore
f) système triéthylbore et tétrachlorure de titane
g) autres promoteurs expérimentés.

a) Action de la chaleur sur le tripyrocatéchophosphazène

La plupart des esters cycliques, dont les méthodes d'obtention sont décrites au cours de ce chapitre, soumis à une élévation progressive de la température, se décomposent sans fondre.

Notre étude la plus complète porte sur le tri(phénylènedioxy-1,2) triphosphazatriène. Il possède en effet un point de fusion net et supporte, en atmosphère inerte, sans coloration appréciable, des températures de l'ordre de 350°.

Les échantillons, dont le poids varie entre 2 et 5 g, sont introduits séparément dans une ampoule en verre préalablement soigneusement lavée à l'aide du mélange sulfonitrique, séchée et chauffée au rouge dans la flamme d'un chalumeau. L'atmosphère résiduelle (10^{-4} mm de Hg) est constituée par de l'azote sec. Chacune des ampoules scellées ainsi préparées est alors chauffée à une température déterminée, choisie entre 250° et 340°, la température la plus basse (250°) est légèrement supérieure à la température de fusion du tripyrocatéchophosphazatriène, alors que la température la plus élevée (340°) reste à 20° en-dessous de celle pour laquelle on observe un brunissement rapide. Dans tous les cas, en absence d'oxygène, le produit demeure pratiquement incolore et, après refroidissement, se solidifie en une masse vitreuse. Pulvérisée, puis épuisée par le benzène, elle laisse un résidu insoluble dont la proportion augmente avec la température et la durée de chauffage, comme il ressort du tableau ci-dessous :

Durée du chauffage	% insoluble				
(h.)	250°	270°	300°	320°	340°
1	35	35	48	-	-
3	52	-	58	55	-
7	49	59	63	-	87
24	52	59	-	64	-
48	54	57	60	-	-

- Analyse de la fraction insoluble obtenue après 7 heures de chauffage à 270° :

	C %	H %	N %	P %
trouvé	46,37	2,65	9,03	20,01
calculé pour $C_6H_4O_2NP$	47,09	2,63	9,21	20,39

Le composé isolé n'est donc pas un produit de dégradation du tripyrocatéchophosphazatriène mais, dans un sens large, un polymère. L'action du diméthylformamide sur la résine obtenue précédemment, se traduit par l'apparition d'une coloration rouge identique à celle qui se développe au cours de l'ébullition prolongée d'une solution de tripyrocatéchophosphazène dans le diméthylformamide. Cette coloration rouge est vraisemblablement due (cf. page 56) à la formation d'o-quinone.

b) Action des rayons UV

Des solutions benzéniques saturées de nos différents composés, exposées à des radiations ultra-violettes, dans des récipients en quartz, pendant des durées de plusieurs jours, n'ont fourni, après précipitation, que les produits cristallisés initiaux.

c) Action des rayons γ

Les essais ont été effectués sur le tripyrocatéchocyclotriphosphazatriène et sur le tripropylène-1,2 cyclotriphosphazatriène.

Les esters (environ 2 g) introduits dans des ampoules de verre en pyrex, sont dégazés sous un vide poussé (10^{-5} mm de Hg) pendant une durée de 24 h. Les ampoules sont alors scellées et placées durant 150 heures à proximité immédiate d'une source de rayons γ. Dans les deux cas, le produit initial est inchangé.

d) Action des métaux alcalins et de leurs dérivés

Sodium métallique divisé

Le sodium est dispersé à reflux dans du xylène (1 g dans 100 cm^3) contenant 0,2 mol-g de trimère. On filtre après trois heures ; le filtrat, évaporé, ne contient que des traces du composé de départ. Le précipité, séché, dégage une forte odeur ammoniacale, indice de la décomposition du cycle phosphonitrilique, probablement sous l'influence de la vapeur d'eau atmosphérique. Par lavage à l'aide de méthanol, l'odeur ammoniacale s'accentue et, bientôt, il ne reste plus rien sur le filtre, alors que le produit de départ est insoluble dans le méthanol.

Sodium en solution dans l'ammoniac liquide

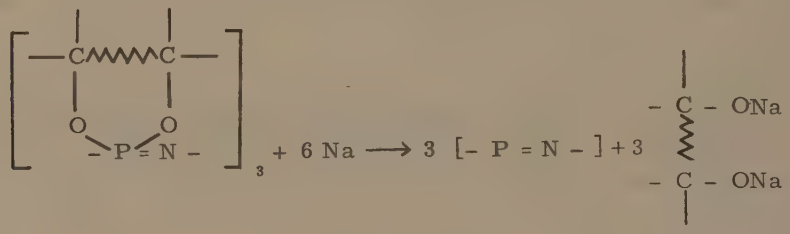
0,02 mol-g de tripropylèneglycocyclotriphosphazatriène est placée dans un récipient faisant partie d'un appareillage spécial pouvant contenir de l'ammoniac liquide ; on ajoute environ 0,5 mol-g de sodium ; 10 cm^3 d'ammoniac sont condensés dans l'appareil refroidi à - 20° qui est alors fermé. Après avoir agité, à température ambiante, durant 12 heures, l'ammoniac est chassé, il reste une masse brunâtre hygroscopique, soluble dans le méthanol. Des

---

* Ces essais ont été effectués grâce à l'obligeance de Monsieur J. MARCHAL, chef du service de Chimie sous rayonnement, que nous remercions ici.

essais analogues effectués à l'aide du lithium, de la combinaison naphtalène-sodium, en solution dans le tétrahydrofuranne ou du mélange de xylène, d'alcool et d'alcoolate de sodium, conduisent à une dégradation du monomère sans qu'il y ait formation d'un polymère stable.

Les réactions précédentes sont vraisemblablement dues à une rupture de la molécule au niveau du phosphore, le résidu hydrocarboné oxygéné donnant un diol disodé ; quant au cycle phosphazénique résiduel, instable, il s'hydrolyse lors des opérations ultérieures en donnant notamment de l'ammoniaque.



e) Action du triéthylbore

Conditions expérimentales :

- ester cyclique en solution benzénique saturée à 20°
- rapport molaire catalyseur/ester : 1/10
- température moyenne : 10°.

Le triéthylbore est, dans les conditions envisagées, sans action sur les tripropylèneglyco - et tripyrocatécho-cyclotriphosphazatriène. Après 72 heures à température ambiante en ampoule scellée sous atmosphère inerte, aucune transformation n'est survenue et l'on isole, inchangé, le produit cristallisé de départ.

f) Action du système $TiCl_4/Et_3B$

Par sa composition, ce système se rapproche des catalyseurs de Ziegler. Il a fait l'objet d'études au C.R.M.

- Mode opératoire

Le tétrachlorure de titane et le triéthylbore sont distillés séparément, sous atmosphère d'argon raréfiée, dans de petits capillaires, de diamètre intérieur connu : Après les avoir scellés (environ 0,3 mol-g), on les introduit dans un tube contenant le monomère en solution dans le benzène (2,1 g de monomère dans 240 cm^3 de benzène). La solution étant dégazée, le tube réactionnel est scellé. Les deux capillaires contenant les catalyseurs sont alors brisés par agitation. L'ensemble prend rapidement une teinte jaune-orangée dans le cas du dérivé du propanediol-1,2 et rouge intense dans le cas du dérivé de la pyrocatéchine. Après 24 h. à température ambiante, un précipité floconneux brun assez abondant, se dépose. Au bout de 72 heures, l'ampoule est ouverte et son contenu filtré. Le résidu solide séché, se présente sous une forme pâteuse brunâtre (0,350 g), hygroscopique. Il n'est soluble que dans le diméthylformamide, d'où il n'est pas possible de le reprécipiter. On notera cependant que le triéthylbore et $TiCl_4$, agissant séparément, ne se comportent pas comme leur mélange.

g) Autres promoteurs expérimentés

Le peroxyde de benzoyle et le chlorure d'aluminium sont sans action apparente sur les esters étudiés, tandis que le trifluorure de bore provoque leur dégradation.

D - ESSAIS DE PREPARATION D'ESTERS SPIRANIQUES POLYPHOSPHAZENIQUES

Nous avons décrit, au cours du chapitre I, une méthode de solubilisation du polychlorure de phosphonitrile sous l'action de certains glycols (éthanediol-1,2, propanediol-1,2 et butanediol-2,3) ; il devenait ainsi théoriquement possible d'effectuer des réactions de substitution sur des quantités appréciables de polymère minéral en solution dans le chloroforme. Toutefois, nous le verrons, de nouveaux problèmes se posent et les seuls dérivés phosphazéniques polymériques substitués qu'il nous a été possible d'isoler, dérivent de l'éthanediol-1,2 et du propanediol-1,2. Encore les produits obtenus semblent-ils fortement dégradés.

Choix de la méthode de substitution

Les meilleurs rendements en esters cycliques ayant été obtenus lorsque la réaction est effectuée en présence d'une base tertiaire et, notamment, de pyridine, nous avons fait porter nos efforts sur les réactions de ce type.

- Action de la pyridine sur le polychlorure de phosphonitrile

La pyridine anhydre réagit, même à - 20°, sur le polychlorure de phosphonitrile. Il se produit une réaction exothermique, bientôt suivie de la formation d'un précipité blanc, amorphe, se décomposant instantanément, en présence d'eau. Cette action dépolymérisante avait été signalée par divers chercheurs.

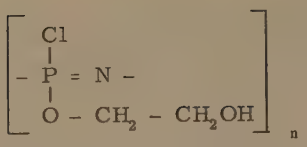
- Action de la diméthylaniline sur le polychlorure de phosphonitrile

La diméthylaniline anhydre ne réagit pas sur le polychlorure de phosphonitrile. L'introduction, goutte à goutte, d'une solution chloroformique d'éthanediol-1,2 ou de propanediol-1,2 dans une solution de polychlorure de phosphonitrile (rapport molaire diol/chlorure de phosphonitrile : 1/2) contenant 3 mol-g de diméthylaniline par mol-g de (PCl_2N), amène une réaction exothermique. La température est ensuite portée à 50° durant sept heures. On sépare alors par précipitation à l'aide d'éther, une masse pâteuse. Une extraction effectuée dans un Soxhlet, le solvant utilisé étant le benzène, permet d'isoler, par précipitation à l'aide d'hexane, un polymère visqueux, instable à l'air humide. Les résultats d'analyse, dans le cas de l'éthanediol-1,2, sont les suivants :

- Analyse

	C %	H %	Cl %
trouvé	17,1	3,70	24,8
calculé pour $C_2H_5O_2PClN$	16,66	3,47	24,30

Ces valeurs correspondent à la formule :



Il est assez probable que c'est là sa structure, au moins pour une part importante.

Nous avons pensé que les deux méthodes précédentes pouvaient se compléter mutuellement.

- Remarque

Dans les conditions décrites, seuls les deux dialcools cités ont réagi, les autre diols essayés paraissant inactifs.

Obtention d'un polymère totalement substitué

Dans un premier temps, sous l'action de la diméthylaniline, on forme le polymère précédent, puis, alors seulement, on ajoute la quantité de pyridine nécessaire pour déplacer la seconde moitié des chlores. On isole ainsi une substance visqueuse ne contenant plus d'halogène et stable à la température ordinaire.

Ce polymère, une fois séché, se transforme en une poudre gris-blanc, soluble exclusivement dans le diméthylformamide et les solvants chlorés.

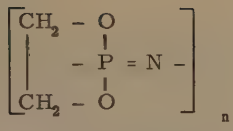
Détails expérimentaux

36 cm^3 de diméthylaniline anhydre sont ajoutés à 10 g de polychlorure de phosphonitrile, dissous dans 600 cm^3 de chloroforme contenant 15 cm^3 d'éthanediol-1,2 (ou de propanediol-1,2). Le ballon réactionnel est parcouru par un lent courant d'azote purifié, afin d'éviter l'oxydation de la diméthylaniline. Après 7 heures à 50°, on laisse l'ensemble revenir, durant la nuit, à température ambiante. 50 cm^3 de pyridine sont alors ajoutés goutte à goutte, le milieu réactionnel étant agité énergiquement et la température maintenue voisine de - 10°. L'ensemble est progressivement porté à 50°, puis filtré, après refroidissement. Le filtrat est évaporé presqu'à sec, sous vide, puis séché, sous vide également, à 50°. La pâte résiduelle est alors triturée dans l'hexane afin d'éliminer la diméthylaniline et la pyridine en excès. Les chlorhydrates de diméthylaniline et de pyridine sont pareillement extraits à l'aide d'eau distillée glacée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de louche avec le nitrate d'argent. Le produit séché se présente sous la forme d'une poudre grise se décomposant aux environs de 200°, avec une odeur caractéristique déjà rencontrée dans le cas des homologues cycliques. Le rendement est voisin de 30 %.

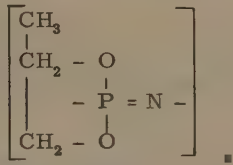
- Analyse

	C %	H %	P %	N %
trouvé	22,16	3,95	29,10	13,08
calculé pour $C_2H_4O_2PN$	22,85	3,80	29,52	13,33

Le composé obtenu présente bien la formule brute escomptée :



De la même façon, le prapanediol-1,2 conduit au dérivé de formule III.



(III)

- Analyse

	C %	H %	P %	N %
trouvé	29,70	5,27	25,37	11,10
calculé pour $C_3H_6O_2PN$	30,25	5,04	26,05	11,76

Dégradation hydrolytique des esters spiraniques précédents

Nous avons mis en évidence la labilité relative de la liaison du phosphore à l'oxygène, dans les esters cycliques cristallisés à structure spirane dont les méthodes d'obtention sont décrites dans ce chapitre.

Les polymères substitués, préparés suivant la méthode précédente, sont encore plus sensibles à l'action de l'eau que leurs homologues oligomères cycliques. La dégradation des polymères a été prouvée par la diminution de leur viscosité intrinsèque après traitement à l'eau glacée.

Le polymère pulvérulent gris, isolé à partir de l'éthanediol-1,2 suivant la méthode décrite précédemment, est mis en solution chloroformique et sa viscosité intrinsèque en unité C.G.S. est trouvée égale à 18. Le polymère est alors précipité de sa solution à l'aide d'heptane, puis séché à 20°C. La poudre grise, ainsi isolée est triturée en présence d'eau glacée pendant quelques minutes, puis essorée et enfin séchée sous vide à poids constant, la température étant progressivement portée jusqu'à 35°C.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	C %	H %	P %
trouvé	21,80	4,05	29,30
calculé pour $C_2H_2O_2PN$	22,85	3,80	29,52

La viscosité intrinsèque, exprimée en C.G.S,est alors trouvée inférieure à 10, ce qui est l'indice que le traitement par l'eau s'accompagne d'une dégradation notable du polymère. Or il est impossible de ne pas traiter le produit par l'eau, seul solvant réunissant à la fois la propriété de dissoudre les chlorhydrates de pyridine et la diméthylaniline, en laissant le dérivé substitué.

La réaction d'hydrolyse précédente est encore plus rapide en présence d'une trace d'acide chlorhydrique ou de soude, le polymère paraissant alors se "dissoudre" rapidement au sein de sa suspension aqueuse ainsi acidifiée ou alcalinisée.

Les esters spiraniques polymères obtenus suivant la méthode indiquée précédemment, ne peuvent être étudiés par les techniques habituelles de diffusion de la lumière, leurs solutions chloroformiques étant fortement colorées et leur méthode de préparation, la seule nous ayant permis d'isoler des esters totalement substitués, s'accompagnant de dégradation.

Conclusions

Nous résumons ci-dessous les observations que nous avons été amenés à faire lors des essais de préparation d'esters polyphosphonitriliques, ces essais ayant fait l'objet des paragraphes 3 et 4 de ce second chapitre.

1/ Essais de préparation d'esters phosphonitriliques macromoléculaires par polymérisation des esters spiraniques cycliques

Il ne nous a pas été possible de provoquer, par quelque moyen que ce soit, la polymérisation de ces esters. Cette conclusion rejoint celle des auteurs (9, 78, 92) ayant essayé de polymériser des dérivés autres que les dérivés phosphonitriliques cycliques halogénés. Ces observations expérimentales confirment l'idée, développée au cours du premier chapitre de ce mémoire, que la polymérisation du chlorure de phosphonitrile trimère ou tétramère est précédée d'une polarisation des phosphores due à la migration d'une partie des halogènes du cycle. Seuls les éléments suffisamment électronégatifs peuvent présenter cette propriété.

On peut également, dans notre cas particulier, attribuer simplement cet échec à l'instabilité thermique des composés étudiés qui ne supportent pas sans décomposition, à une exception près, les températures de 300° nécessaires à l'ouverture du cycle minéral.

2/ Essais de préparation d'esters phosphonitriliques macromoléculaires par substitution directe sur le polychlorure de phosphonitrile

Il est effectivement possible d'isoler deux polymères totalement substitués par action, sur le polychlorure de phosphonitrile, d'éthanediol-1, 2 et de propanediol-1, 2, mais la seule méthode trouvée s'accompagne d'une dégradation, le polymère substitué étant peu stable.

CHAPITRE III

ESSAIS DE SYNTHÈSE D'IODOPHOSPHAZENE, PROPRIÉTÉS OXYDANTES DES HALOGENOPHOSPHAZENES

I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1/ Généralités
2/ Structure électronique des dérivés phosphonitriliques cycliques

II - TRAVAUX PERSONNELS

A - Essais de synthèse d'iodophosphazènes. Préparation et propriétés de la iodo - N diméthylamine

1/ Résumé des recherches - résultats principaux
2/ Exposé détaillé des travaux

a) action du tribromure d'aluminium sur le chlorure de phosphonitrile trimère
b) action, dans des conditions analogues, du triiodure d'aluminium
c) action de l'iodure de potassium en solution dans le DMF sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère. Formation d'iodo-N diméthylamine : son action sur le mercure et le cobalt
d) action du DMF sur le chlorure de phosphonitrile trimère et polymère, formation de chloro-N diméthylamine

3) Conclusions

B - Action des amines et diamines aromatiques sur des solutions de chlorure de phosphonitrile trimère dans la pyridine

1/ Introduction
2/ Mode opératoire
3/ Conclusions

C - Essais de réduction des cyclochlorophosphazènes

1/ Introduction
2/ Choix du système réducteur - Résultats
3/ Conclusions

I - INTRODUCTION

1/ Généralités

Une autre partie de notre programme consistait, d'une part à effectuer sur des diamines les réactions qui ont réussi sur les dialcools, d'autre part, à tenter de préparer le seul halogénure de phosphonitrile inconnu : l'iodure.

Si les produits attendus n'ont pu être obtenus, nous avons toutefois mis en évidence deux catégories de réactions. Au cours de celles-ci, les chlorures de phosphonitrile manifestent des propriétés oxydantes qui nous ont encouragés à tenter de les réduire afin de parvenir à (- P = N -)

2/ Structure électronique des halogénocyclophosphazènes

La faible réactivité chimique, la stabilité thermique élevée et l'équivalence des liaisons P = N, ont fait comparer la structure des halogénocyclophosphazènes, à celle des dérivés aromatiques (47,48).

Toutefois les conclusions auxquelles aboutissent les théories se fondant sur cette analogie, vont parfois à l'encontre de la réalité : c'est ainsi que des considérations électroniques amènent à prévoir une instabilité du trimère comparée à celle du tétramère, or cette conclusion est erronée.

De fait, la chimie du phosphore diffère beaucoup, par certains côtés, de celle du carbone. Les propriétés oxydantes mises en évidence au cours de ce chapitre, font ressortir une certaine identité entre le chlorure de phosphonitrile et les tri- et pentahalogénures de phosphore.

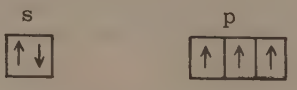
L'azote et le phosphore sont tous deux des éléments du groupe V b, mais la valence maximum 5 ne se manifeste que rarement pour le phosphore et jamais pour l'azote.

- Azote

Les électrons de valence de l'azote se situent dans la couche L. La structure électronique de cet élément peut se représenter comme suit :

Couche L (n = 2)

Orbitales

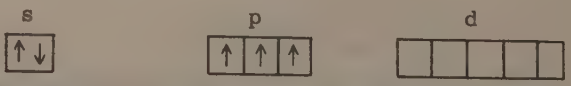


- Phosphore

Les électrons de valence se trouvent dans la couche M

Couche M (n = 3)

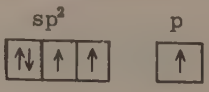
Orbitales



La liaison azote-phosphore amène un réarrangement des couches extérieures. La structure suivante est admise (48, 51).

Couche L (n = 2) Couche M (n = 3)

Orbitales



- Azote

- Phosphore

- Rappel

Les liaisons σ résultent du couplage axial, c'est-à-dire du recouvrement des orbitales s'effectuant le long de la droite qui passe par les centres des atomes et qui devient l'axe de symétrie de l'orbitale moléculaire. Un tel couplage peut être réalisé par le recouvrement d'orbitales pures (s, p, d...)

Les liaisons π correspondent à un recouvrement latéral de deux orbitales, p. Le couplage latéral est généralement plus faible que le couplage axial.

Le motif élémentaire $-N=\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}}-$ présentera alors les liaisons suivantes :

- deux liaisons σ unissant chacune l'atome de phosphore à l'un des deux atomes d'azote vicinaux. Ce type de liaison résulte de la fusion d'une orbitale sp^2 de l'azote avec une orbitale sp^3 du phosphore.

- deux liaisons σ résultant chacune de la fusion d'une orbitale sp^3 du phosphore avec l'orbitale disponible du chlore.

- une liaison π résultant de la fusion de l'orbitale latérale "p" de l'azote avec l'orbitale "d" du phosphore.

La structure "activée" de l'atome de phosphore est généralement relativement instable et tend à retourner à l'état normal, p^3. Théoriquement, p^3 n'est stable que lorsque les deux atomes substituants sont fortement électronégatifs.

II - TRAVAUX PERSONNELS

A - ESSAIS DE SYNTHESE D'IODOPHOSPHAZENES. PREPARATION ET PROPRIETES DE L'IODO-N DIMETHYLAMINE

Rappelons que les chlorures et bromures de phosphonitrile trimère et tétramère se préparent principalement par action du pentahalogénure de phosphore sur l'halogénure d'ammonium correspondant (52, 56).

Les fluorures de phosphonitrile s'obtiennent par double décomposition entre les chlorures et un fluorure métallique (58, 62).

Cette dernière réaction, lorsqu'on l'applique à l'iodure de sodium en solution dans l'acétone ou l'anhydride sulfureux est lente et s'accompagne de libération d'iode (66, 67). On suppose une réaction initiale avec le solvant, sans qu'aucun produit défini autre que l'iode ait pu être isolé.

En fait, il n'a jamais été préparé de dérivés phosphorés pentavalents renfermant des liaisons phosphore-iode et aucune preuve de l'existence d'iodophosphazènes n'a encore été fournie, bien que certains brevets (63, 65) en fassent mention.

1/ Résumé des recherches

a) action du triiodure d'aluminium sur une solution de chlorure de phosphonitrile trimère

Afin d'éprouver ce procédé, nous l'avons appliqué à la préparation de l'hexabromophosphazène, par action du tribromure d'aluminium sur le chlorure de phosphonitrile trimère. Le dérivé bromé attendu se forme effectivement ; c'est là une méthode inédite de passage des dérivés chlorés aux dérivés bromés. Le même procédé appliqué au triiodure d'aluminium s'est montré infructueux.

b) action de l'iodure de potassium sur le chlorure de phosphonitrile

Nous avons signalé au début de ce chapitre, que l'action de l'iodure de sodium sur une solution acétonique de chlorure de phosphonitrile trimère provoque un lent dégagement d'iode (66,67). Par action d'une solution d'iodure de potassium dans le diméthylformamide (DMF) sur une solution, dans ce même solvant, de chlorure de phosphonitrile trimère, un composé inattendu se forme : l'iodo-N diméthylamine. Ce dérivé qui est nouveau, se combine au mercure et au cobalt pour donner des composés définis, également originaux. A titre de confirmation nous avons alors étudié l'action du chlorure de phosphonitrile trimère et polymère par le DMF seul, ce qui nous a permis d'isoler le chloro-N diméthylamine, décrit par CAIN (68). Celui-ci contrairement à l'iodo-N diméthylamine, ne réagit pas sur le mercure.

2/ Exposé détaillé des travaux

a) action du tribromure d'aluminium sur une solution de chlorure de phosphonitrile trimère dans le sulfure de carbone

- Mode opératoire : Figure n° 4

Le tribromure d'aluminium est préparé au moment de l'emploi par action de 7 g d'aluminium en poudre sur 45 g de brome, dissous dans 200 cm^3 de sulfure de carbone. La solution ainsi obtenue est alors aspirée dans le ballon A ; on introduit goutte à goutte la solution d'hexachlorophosphazène (11 g) dans le sulfure de carbone (150 cm^3). A froid, il n'y a pas de réaction apparente, aussi porte-t-on à ébullition durant 24 heures. Après filtration et évaporation du solvant, restent 22 g d'un résidu solide qui est agité avec 400 cm^3 d'heptane, puis filtré, le filtrat limpide, brun clair, évaporé sous vide, laisse déposer 14 g de cristaux. Cinq recristallisations dans le chloroforme permettent d'isoler 1,2 g de bromure de phosphonitrile trimère identifié par son point de fusion : 191,5° et ses solubilités.

- Conclusions

Ce procédé nouveau de préparation des bromures de phosphonitrile ne paraît pas devoir présenter d'intérêt pratique, la purification du produit brut, qui est un mélange de chlorophosphazènes plus ou moins complètement bromés, étant longue et le rendement faible.

b) essais de réaction entre le chlorure de phosphonitrile trimère et le triiodure d'aluminium

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, on n'observe aucune réaction, même après un chauffage prolongé.

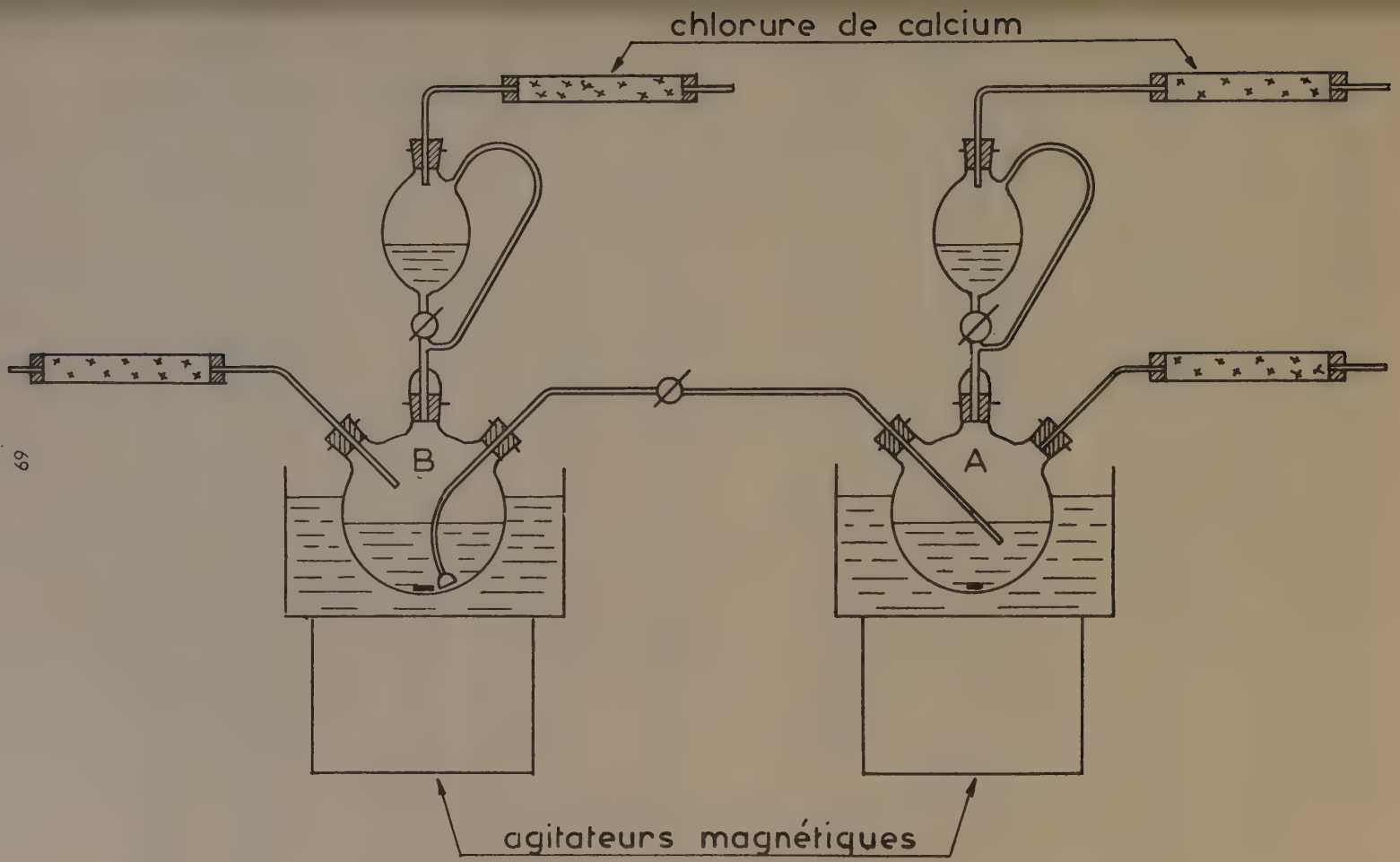


Fig. 4

c) action de l'iodure de potassium sur le chlorure de phosphonitrile trimère ou tétramère en solution dans le DMF. Formation d'iodo-N diméthylamine : $I - N(CH_3)_2$

Nous pensions observer la réaction simple :

$$(PCl_2N)_3 + 6\,KI \longrightarrow (PI_2N)_3 + 6\,KCl$$

En fait, si l'iodure de phosphonitrile se forme, ce doit être un composé très actif réagissant sur le DMF, à basse température, pour donner le iodo-N diméthylamine.

- Mode opératoire

45 g de chlorure de phosphonitrile trimère sont mis en solution dans 200 cm^3 de diméthylformamide. On ajoute, goutte à goutte, une solution de 135 g d'iodure de potassium dans 350 cm^3 du même solvant. Après 18 heures à température ordinaire, l'ensemble, initialement faiblement jaune et fluide, présente l'aspect et la consistance d'une gelée rouge vif. L'addition de 4000 cm^3 d'eau, fournit un précipité brun, qui est filtré et séché (poids 17 g).

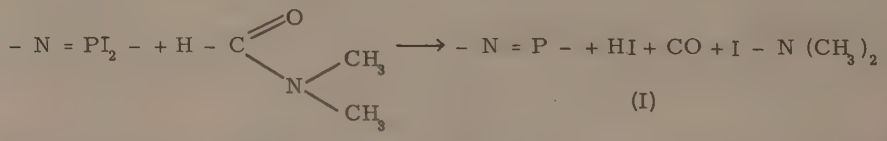
Par recristallisation dans le chloroforme, on obtient l'iodo-N diméthylamine en belles aiguilles brunes, insolubles dans les hydrocarbures saturés, le sulfure de carbone, l'eau, l'éther, solubles dans les solvants aromatiques, les solvants chlorés, l'acétone, l'alcool, le DMF et la pyridine, $F_{déc.}$ = 135°.

- Analyse

	C %	H %	N %	I %
trouvé	14,70	3,76	8,11	74,03
calculé pour C_2H_6NI	14,00	3,51	8,14	74,35

La réaction de formation de l'iodo-N diméthylamine n'étant pas la seule qui se produise, il faudrait, pour écrire l'équation qui lui correspond, se livrer à une étude approfondie.

Nous émettons l'hypothèse que des groupes $- N = PI_2$ se forment, qui réagissent ensuite sur le DMF.



(I)

Nous avons pu déceler effectivement la formation d'oxyde de carbone. Le ballon réactionnel est balayé, en fin d'opération, par un courant d'azote sec que l'on fait passer au travers d'un tube "Drager" pour CO, une coloration brune violacée s'y développe, indice de la présence d'oxyde de carbone.

La préparation d'un composé de formule (I) a été revendiquée par RASHIG (69), Il pensait l'avoir obtenu par action de l'iode sur le chlorhydrate de diméthylamine en milieu fortement alcalin.

$$(CH_3)_2NH,\,HCl + 2\,I + 2\,NaOH \longrightarrow (CH_3)_2NI + NaCl + INa + 2\,H_2O$$

Le composé obtenu est décrit comme instable, et le résultat d'analyse indiqué est le rapport $\frac{I}{N} = 1,3$.

Nous avons essayé de reproduire cette préparation, mais, ainsi que le signale Rashig, aucun composé stable ne peut être isolé, alors que les cristaux que nous avons obtenus demeurent inaltérés, même après plusieurs mois.

La formule de constitution que nous proposons se trouve confirmée par le fait que le chlorure de phosphonitrile trimère réagit sur le DMF, pour donner le chloro-N diméthylamine, identique au produit obtenu par CAIN (68). Cependant, nous n'avons pu remplacer Cl par I en traitant le chloro-N diméthylamine par un iodure (voir page 73).

- Dérivé mercurique de l'iodo-N diméthylamine $Hg(IN(CH_3)_2)_3$

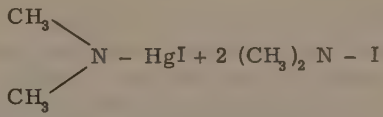
Une solution chloroformique à 5 % d'iodo-N diméthylamine, agitée à la température ordinaire avec un grand excès de mercure, laisse déposer des aiguilles jaunes, dont la précipitation est complétée par addition de 4 volumes d'éther. Après filtration, trois recristallisations successives dans le chloroforme fournissent un produit jaune en belles aiguilles, $F_{déc.} = 135°$.

- Analyse

	C %	H %	N %	I %	Hg %
trouvé	10,66	2,63	5,11	53,40	29,38
calculé pour $C_6H_{18}N_3I_3Hg$	10,10	2,52	5,89	53,43	29,05

Chauffé à 170° en présence d'acide sulfurique, il donne de l'iodure mercurique.

Nous supposons, de façon provisoire, que c'est l'iodomercuri-N diméthylamine combiné à deux molécules d'iodo-N diméthylamine.



Une étude cristallographique fournirait sans doute de précieux renseignements sur sa structure.

Cette question s'écartant par trop du sujet principal de notre thèse, nous ne l'avons pas davantage approfondie, il nous semble cependant qu'elle le mériterait, en effet une étude actuellement en cours au C.R.M. indique que d'autres métaux se fixent également sur l'iodo-N diméthylamine.

- Mesures de conductibilité

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un appareil utilisé au C.R.M. et décrit dans la thèse de J.P. ROTH (27). La fréquence est fixe et égale à 1592 cycles/s. Nous avons opéré sur des pastilles frittées obtenues en comprimant le produit étudié sous une pression d'environ 6 T/cm^2.

Après trois cycles de chauffage ($18° < T < 80°$) le dérivé $Hg(IN(CH_3)_2)_3$ a donné les valeurs suivantes :

Température	Conductivité en Ω/cm
18°	$2,9.10^9$
80°	$4,9.10^7$

- Dérivé du cobalt de l'iodo-N diméthylamine $Co(IN(CH_3)_2)_2$

Une méthode identique à celle utilisée pour l'obtention du composé précédent, fournit, du cobalt en poudre remplaçant le mercure, un produit cristallisé de couleur verte, pratiquement insoluble dans tous les solvants à l'exception des solvants chlorés, $F_{déc.}$ = 178°.

- Analyse

	C %	H %	N %	I %	Co %
trouvé	12,4	3,07	6,85	62,20	14,02
calculé pour $C_4H_{12}N_2I_2Co$	11,97	2,99	6,98	63,34	14,71

d) réaction du DMF sur les chlorures de phosphonitrile trimère et polymère : formation de chloro-N diméthylamine

Le résultat de l'action de l'iodure de potassium sur les chlorocyclophosphazènes oligomères en solution dans le diméthylformamide, indique que ce solvant intervient directement dans la réaction. Il nous a paru nécessaire, pour une meilleure interprétation des phénomènes précédents, de faire agir le DMF sur les chlorophosphazènes sans autre addition.

A température ordinaire, le chlorure de phosphonitrile trimère donne, dans le DMF, des solutions relativement stables durant quelques dizaines d'heures ; ce n'est qu'après ce laps de temps qu'une faible coloration rouge commence à se développer et va s'intensifiant.

- Action du DMF sur le trimère

10 g de chlorure de phosphonitrile trimère sont dissous dans 50 cm³ de DMF anhydre, l'ensemble étant maintenu à 50° et agité. Une coloration rouge se développe alors rapidement et bientôt un liquide incolore se met à refluer ; après 2 heures, par distillation à pression normale, on recueille quelques cm³ d'un liquide passant à 46°, identifié comme étant du chloro-N diméthylamine. (La distillation pouvant devenir explosive, il est préférable de n'opérer que sur des quantités relativement faibles). Ce composé possède le même point d'ébullition que celui donné par CAIN (68) pour le chloro-N diméthylamine qu'il obtient par action d'acide hypochloreux sur de la triméthylamine.

$$(CH_3)_3N + HOCl \longrightarrow (CH_3)_2NCl + CH_3OH$$

Ce composé est décrit comme très instable, ce qui nous avons pu effectivement constater.

- Analyse

	C %	H %	Cl %	N %
trouvé	30,90	7,87	43,20	17,92
calculé pour $ClN(CH_3)_2$	30,18	7,56	44,60	17,61

Nous avons tenté de passer du chloro-N diméthylamine à l'iodo-N diméthylamine par action d'iodure de potassium en solution dans l'acétone ou le diméthylformamide. Mais, si une coloration rouge, peut être due au produit iodé apparaît, il ne nous a pas été possible d'isoler d'iodo-N diméthylamine.

- Action du DMF sur le polychlorure de phosphonitrile

PATAT a signalé que le polychlorure de phosphonitrile réticulé est, dans un premier temps, complètement soluble dans le DMF, mais que bientôt un précipité blanc ou faiblement rougeâtre se forme. La nature de ce précipité n'a jamais pu être déterminée, tout au plus a-t-on remarqué qu'il contenait de 20 à 50 % de chlore seulement, alors que le polychlorure de phosphonitrile en renferme 61,2 %.

Nous avons repris ces expériences et constaté que la dissolution dans le DMF est rapide, bientôt une réaction exothermique se produit et le précipité blanc annoncé se forme. Ce précipité n'est parfaitement blanc que lorsque le polymère a été soigneusement débarrassé des oligomères cycliques ; dans le cas contraire, une coloration rouge plus ou moins intense selon le degré de purification se développe.

Résumé et conclusions

a) le chlorure de phosphonitrile trimère ou tétramère donne, en solution dans le DMF, d'une part des produits fortement colorés en rouge, d'autre part du chloro-N diméthylamine.

En présence d'iodure de potassium, on obtient une gelée rouge consistante et de l'iodo-N diméthylamine.

b) le polychlorure de phosphonitrile, soigneusement débarrassé de ses oligomères cycliques fournit, avec le DMF, un précipité incolore contenant moins de chlore que le polychlorure de phosphonitrile initial.

En l'absence d'une étude détaillée et précise des produits formés, il est un peu illusoire d'essayer d'expliquer les réactions qui viennent d'être décrites. Voici cependant les hypothèses qui nous serviraient de ligne directrice provisoire, en vue de recherches ultérieures.

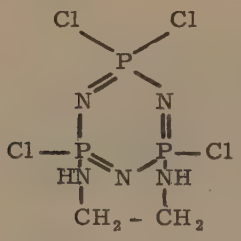
Nous adopterions d'abord le schéma indiqué plus haut, en ce qui concerne la formation de l'iodo-N diméthylamine.

En absence d'iodure de potassium oligo et polychlorophosphazènes réagissent de façon identique sur le DMF, la différence de coloration apparaît liée à la différence des structures, cyclique dans le cas des oligomères, linéaire pour les polymères. L'élimination du chlore aurait pour effet de provoquer, dans le cas des dérivés cycliques, un pontage entre cycles phosphazéniques voisins. Cette conjugaison entre cycles peut justifier la coloration observée, ainsi que la prise en masse. Dans le cas du polymère, l'élimination du chlore entre deux chaînes voisines amène une réticulation, ce qui expliquerait l'apparition d'un précipité incolore ayant une teneur en chlore plus faible que celle du polymère initial.

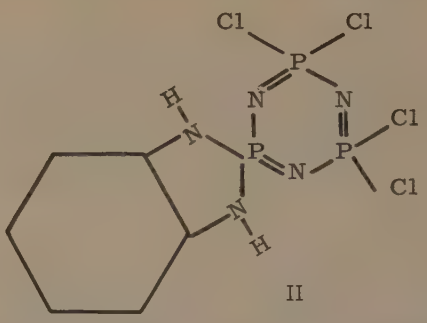
B - ACTION DES AMINES ET DIAMINES AROMATIQUES SUR UNE SOLUTION D'HEXACHLOROPHOSPHAZATRIENE DANS LA PYRIDINE

Il était dans notre programme d'effectuer avec les diamines des réactions analogues à celles qui ont été décrites pour les diols et diphénols.

Auparavant BECKE et GOEHRING (113) avaient signalé la formation des produits de formule ci-dessous, isolés après action respective de l'éthylène-diamine (I) et de l'orthophénylène-diamine (II) sur le chlorure de phosphonitrile trimère.



I

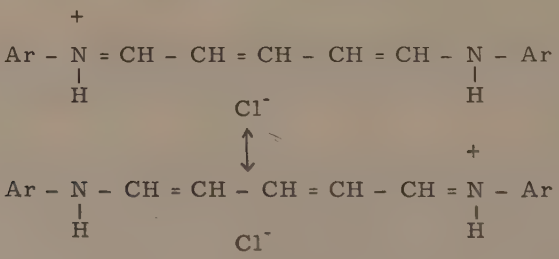


II

On voit que deux atomes de chlore seulement, sur six, ont participé à la réaction.

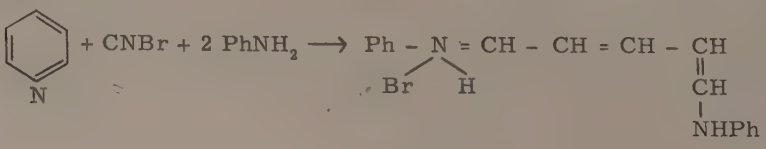
Dans les cas où les produits que nous avons obtenus ont pu être caractérisés, ils se sont révélés d'une toute autre nature.

Nos résultats étaient déjà acquis, lorsque nous avons eu connaissance d'une thèse non publiée (70), décrivant le phénomène fondamental : le chlorure de phosphonitrile trimère, en présence d'aniline et de pyridine donne une combinaison à doubles liaisons conjuguées, intensément colorée.



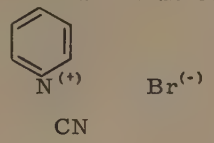
25 g d'aniline dans 50 cm^3 de pyridine sont ajoutés, goutte à goutte, à une solution de 11 g de chlorure de phosphonitrile trimère dans 150 cm^3 de ce même solvant. La température est maintenue à - 5°, le ballon réactionnel étant parcouru par un courant d'azote sec. L'addition de la première goutte de la solution d'aniline provoque l'apparition d'une intense coloration rouge . Après 3 heures, le précipité coloré est filtré, et séché (poids 35 g) ; recristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de belles aiguilles rouges, F : 155° solubles dans l'alcool et l'acide acétique bouillant, se décomposant dans l'eau chaude.

Cette expérience présente des similitudes avec celle décrite par W. KÖNIG (71).



L'analyse quantitative confirme cette formule, le chlore se substituant alors au brome.

König avait supposé la formation d'un complexe de la forme :



Nous pensons qu'il se forme, de façon identique, un complexe pyridine-chlorure de phosphonitrile. Nous avons déjà développé cette hypothèse au cours du chapitre II de ce travail.

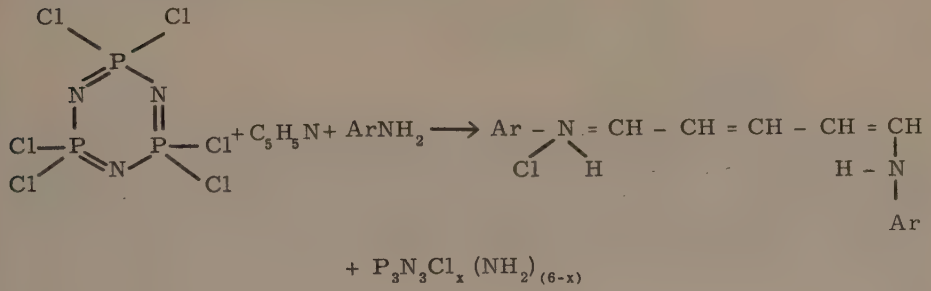
Nous avons essayé un certain nombre d'autres amines aromatiques. La coloration rouge intense apparaît en milieu pyridique, avec les amines ci-dessous qui sont toutes primaires ou secondaires :

- monoéthylaniline
- aminophénol
- o - phénylène diamine
- p - chloraniline
- naphtylamine
- p - phénylène diamine

Au contraire, les amines aromatiques tertiaires ne donnent pas lieu à coloration :

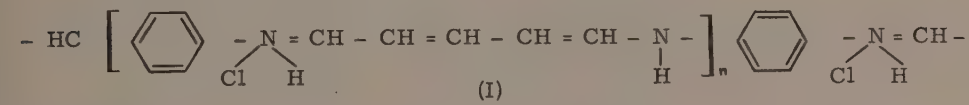
- diméthylaniline
- o - phénylène diamine tétraméthylée

Dans le cas d'une monoamine, la réaction s'écrit :



Un résultat susceptible d'être intéressant et qui n'avait pas non plus été signalé, est celui obtenu par action de la p-phénylène diamine sur une solution de chlorure de phosphonitrile dans la pyridine. On obtient ainsi un composé bleu violacé, peu soluble dans la plupart des solvants :

Il pourrait s'agir d'un polymère de formule (I) :



(I)

- Analyse

	C %	H %	N %	Cl %
trouvé	64,27	5,61	13,48	17,02
calculé pour $C_{11}H_{11}N_2Cl$	64,07	5,34	13,59	16,99

C - REDUCTION DES CHLORURES DE PHOSPHONITRILE

La préparation de produits de formule (PN) a fait l'objet de nombreux travaux ; on avait en effet l'espoir que les nitrures de phosphore seraient susceptibles d'être utilisés comme engrais. P. PASCAL (126) dit à propos de ces composés : "Leur préparation à l'échelle industrielle pourrait devenir intéressante : elle permettrait en effet d'obtenir et de transporter sans poids mort les éléments fertilisants essentiels : azote et phosphore". Tous les essais ont conduit à des produits de formule approximative $(PN)_n$, inertes aux basses températures et ne pouvant donc se transformer en produits assimilables (89, 90).

Les travaux les plus poussés sont dus, dans ce domaine, à H. MOUREU et G. WETROFF (22) qui, par action de vapeur de phosphore sur de l'azote à 800°, ont obtenu une substance solide de composition intermédiaire entre PN et P_3N_5, jaune ou rouge et insoluble dans tous les solvants usuels. Son hydrolyse par la vapeur d'eau sous pression donne du phosphite d'ammonium, et de l'hydrogène.

Nous avons eu l'espoir de parvenir également à des phosphures d'azote, par réduction des chlorures de phosphonitrile. A notre connaissance, les seuls essais dans ce sens avaient pour but de doser quantitativement le chlore sous forme de chlorure de sodium. Le mélange réducteur utilisé était une solution de sodium dans l'ammoniac (114). Les auteurs signalent simplement que le cycle phosphonitrilique est détruit.

Choix du système réducteur

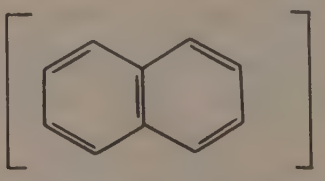
Nous avons successivement utilisé les systèmes réducteurs suivants :

sodium dispersé dans le xylène
alliage sodium-potassium
naphtalène-sodium
naphtalène-lithium.

Les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec le naphtalène-lithium. En effet les chlorures des autres éléments alcalins étant insolubles dans les solvants organiques, il ne nous a pas été possible de les séparer de la fraction phospho-azotée elle-même insoluble dans tous les solvants, excepté l'eau, qui la décompose rapidement, déjà à 0°.

- Naphtalène-lithium

Nous avons utilisé la solution verte qui prend naissance lorsque l'on traite par le lithium une solution de naphtalène dans le tétrahydrofuranne Il se forme alors une combinaison instable réductrice, de formule :



qui, dans beaucoup de réactions, se comporte comme une "solution du métal".

La solution (200 cm^3) ainsi préparée est conservée sous argon et on lui ajoute, goutte à goutte, une solution de chlorure de phosphonitrile trimère dans le tétrahydrofuranne (35 g, soit un excès de 15 %). La réaction exother-

mique, s'accompagne de l'apparition d'une coloration rouge lorsqu'environ la moitié du chlorure de phosphonitrile a été ajoutée ; en fin d'opération, la solution devient incolore et il se forme un précipité que l'on isole par filtration sous atmosphère inerte. Le résidu solide est alors placé dans un Kumagawa et traité par l'éther afin de le débarrasser du naphtalène et du chlorure de lithium. Après 48 heures d'extraction, le produit jaune résiduel, insoluble dans l'éther, est séché et le pourcentage de chlore trouvé égal à 18 %.

La poudre ainsi isolée (4 g) est soigneusement broyée dans un mortier et traitée par une nouvelle quantité du complexe naphtalène-lithium (15 cm^3), le cycle des opérations précédentes est repris, le produit pulvérulent alors isolé, renferme 11,8 % d'halogène. Un troisième et dernier traitement par une nouvelle quantité de naphtalène-lithium (5 cm^3), fournit une poudre faiblement jaune, insoluble dans tous les solvants organiques et décomposée par l'eau glacée, cette décomposition s'accompagnant du dégagement d'une odeur aliacée (% Cl : 11,24).

Conclusions

Les résultats des analyses quantitatives portant sur la détermination des pourcentages de phosphore et d'azote ne sont pas reproductibles, aussi ne nous est-il pas possible d'apporter une conclusion assurée à cette étude. Toutefois, la faible teneur en chlore (11,24 % contre 61,2 %) dans le cas du chlorure de phosphonitrile trimère, nous permet de penser raisonnablement qu'une grande partie du produit isolé est bien constituée par du chlorure de phosphonitrile réduit.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats originaux exposés dans ce mémoire se résument comme suit :

1/ sous l'action de l'éthanediol-1, 2, la fraction insoluble du polychlorure de phosphonitrile se dissout dans le chloroforme. Simultanément elle perd environ 6 % de ses atomes de chlore, chacun d'eux étant remplacé par O - CH_2 -. Il est probable que chaque molécule de diol contribue à la formation d'un cycle avec le phosphore qui s'est trouvé en jeu.

2/ le polymère soluble ainsi obtenu a été fractionné ; la masse moléculaire moyenne en poids de chaque fraction, déterminée par diffusion de la lumière, est reliée à sa viscosité intrinsèque dans le chloroforme par la relation :

$$[\eta] = 0,174.10^{-3} \; M_p^{0,92}$$

Pour la fraction la plus abondante M_p = 880 000.

3/ tous les diols ne provoquent pas la solubilisation du polymère brut insoluble ; une condition nécessaire est la position relative 1-2, des fonctions alcools et l'absence de substituants volumineux.

4/ les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère, réagissent en milieu pyridique sur toute une série de composés dihydroxylés. Ils perdent tout leur chlore, en donnant des esters spiraniques bien cristallisés.

Ces composés dihydroxylés sont : la pyrocatéchine, le cyclohexanediol-1, 2, l'éthanediol-1, 2, le propanediol-1, 2. (Ce dernier composé conduisant, dans le cas du chlorure de phosphonitrile trimère, à deux isomères cis et trans), le pinacol, le butanediol-2, 3, le propanediol-1, 3 et le butanediol-1, 4.

5/ les esters spiraniques précédents possèdent quelques propriétés remarquables. Celui qui dérive de la pyrocatéchine donne de l'ortho-quinone, lorsqu'on le chauffe en solution dans le diméthylformamide.

Ceux qui dérivent des glycols régénèrent sous l'action de chlorurants comme le tétrachlorure de titane ou le chlorure de sulfuryle, le chlorure de phosphonitrile correspondant.

6/ l'ester trimère de la pyrocatéchine, seul parmi les produits précédents, se polymérise après un chauffage de quelques heures à des températures supérieures à 320°. Son insolubilité suggère une forte réticulation ; c'est un obstacle à son étude.

7/ le polymère soluble obtenu comme il a été indiqué au 1°, conduit à un polyester spiranique, lorsqu'on le traite par l'éthanediol-1,2, d'abord en présence de diméthylaniline, puis de pyridine. Ce polyester s'hydrolyse rapidement, surtout en milieu basique.

8/ le chlorure de phosphonitrile trimère réagit sur le diméthylformamide en donnant la chloro-N diméthylamine.

En présence d'iodure de potassium dissous dans le DMF, c'est un composé nouveau, l'iodo-N diméthylamine qui apparaît. Celui-ci, en solution chloroformique, capte directement le mercure et le cobalt en formant respectivement :

$$Hg\,[IN(CH_3)_2]_3 \quad \text{et} \quad Co\,[IN(CH_3)_2]_2$$

combinaisons inconnues jusqu'ici.

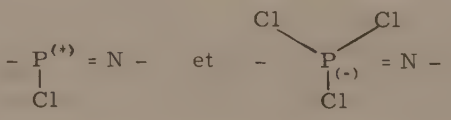
9/ le chlorure de phosphonitrile trimère réagit sur un mélange de pyridine et d'une amine en donnant une combinaison azotée à doubles liaisons conjuguées. Ce phénomène a été signalé dans le cas de l'aniline.

Il a lieu aussi lorsque le réactif à fonction chlorure d'acide est notamment le pentachlorure de phosphore ou le bromure de cyanogène.

Nous l'avons étendu, en particulier, aux diamines (paraphénylènediamine), ce qui offre ainsi une méthode de préparation de polymères à doubles liaisons conjuguées.

10/ les essais de réduction des oligochlorocyclophosphazènes, effectués avec l'espoir de préparer un composé ne renfermant que du phosphore et de l'azote, nous ont permis d'isoler une poudre jaune, insoluble dans tous les solvants à l'exception de l'eau qui la décompose rapidement. La présence d'un faible pourcentage de chlore, jointe à des difficultés rencontrées dans l'analyse quantitative du phosphore et de l'azote, ne nous permettent pas d'apporter une conclusion définitive à cette étude.

11/ nous avons discuté les hypothèses qui se présentent lorsque l'on veut expliquer la réticulation du polychlorure de phosphonitrile insoluble. L'une d'entre elles, qui est nouvelle, attribue cette réticulation à la présence, sur les chaînes, de groupes :



anologues à ceux qui constituent le pentachlorure de phosphore cristallisé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) LIEBIG-WOHLER - Ann. *11*, 139 (1834)

(2) ROSE - Ann. *11*, 131 (1834)

(3) STOCKES - J. Amer. Chem. Soc., *17*, 275 (1895)

(4) " - Ber., *28*, 437 (1895)

(5) " - J. Amer. Chem. Soc., *18*, 629 (1896)

(6) " - J. Amer. Chem. Soc., *18*, 780 (1896)

(7) " - J. Amer. Chem. Soc., *19*, 782 (1897)

(8) " - J. Amer. Chem. Soc., *20*, 740 (1898)

(9) " - Z. Anorg. Chem., *19*, 36 (1899)

(10) H. MOUREU, A.M. DE FICQUELMONT - C.R. Acad. Sci., *198*, 1417 (1934)

(11) H. MOUREU, A.M. DE FICQUELMONT - C.R. Acad. Sci., *213*, 306 (1941)

(12) H. MOUREU, P. ROCQUET - C.R. Acad. Sci., *197*, 1643 (1933)

(13) ibid. C.R. Acad. Sci., *198*, 1691 (1934)

(14) ibid. Bul. Soc. Chim. Fr., *3*, 821 (1936)

(15) ibid. Bul. Soc. Chim. Fr., *3*, 829 (1936)

(16) ibid. Bul. Soc. Chim. Fr., *3*, 1801 (1936)

(17) H. MOUREU, H.B. ROSEN, G. WETROFF - C.R. Acad. Sci., *209*, 207 (1939)

(18) H. MOUREU, P. SUE, M. MAGAT - "Contribution à l'étude de la structure moléculaire", Desoer, Liège, 1948

(19) H. MOUREU, G. WETROFF - C.R. Acad. Sci., *204*, 51 (1937)

(20) H. MOUREU, G. WETROFF - Bul. Soc. Chim. Fr., *4*, 918 (1937)

(21) ibid. Bul. Soc. Chim. Fr., *4*, 1293 (1937)

(22) ibid. C.R. Acad. Sci., *207*, 915 (1938)

(23) ibid. Brevet français, 832 826 (1938)
C.R. Acad. Sci., *33*, 2664 (1939)

(24) ibid. C.R. Acad. Sci., *210*, 436 (1940)

(25) P. PATAT, F. KOLLINSKY - Makromol. Chem., *6*, 292 (1951)

(26) F. PATAT - Angew. Chem., *65*, 173 (1953)

(27) J.P. ROTH - Thèse Strasbourg (1963)

(28) F.G.R. GIMBLETT - "Inorganic Polymer Chemistry" Butterworths 238, 1963

(29) F. PATAT, K. FRMLING - Monatshefte, *86*, 718 (1955)

(30) B.R. DISHON, Y. HIRSHBERG - J. Polymer Sci., *4*, 75 (1949)

(31) R.A. SHAW - J. Polymer Sci., *50*, 21 (1961)

(32) J.D. KONECNY, C.M. DOUGLAS, M.Y. GRAY - J. Polymer Sci., *42* 383 (1960)

(33) F.G.R. GIMBLETT - J. Polymer Sci., *60*, 929 (1962)

(34) F.G.R. GIMBLETT - Polymer, *1*, 418 (1960)

(35) D.D. ELEY, M.R. WILLIS - J. Chem. Soc., 1534 (1963)

(36) P.J. REUGROFT, H. SCOTT - Nature, 8 février 1964, 609

(37) H. SPECKER - Z. Anorg. Chem., *263*, 133 (1950)

(38) R. KNOESEL - Thèse de 3ème Cycle Strasbourg 1960

(39) R. KNOESEL, J. PARROD, H. BENOIT - C.R. Acad. Sci., *251*, 2954 (1960)

(40) AUDRIETH - J. Amer. Chem. Soc., *80*, *3*, 575 (1958)

(41) AUDRIETH - J. Amer. Chem. Soc., *80*, *5*, 894 (1958)

(42) F. PATAT, DORST - Angew. Chem., *3*, 105 (1959)

(43) B.H. ZIMM - J. Chem. Phys., *16*, 1093 (1948)

(44) G. VALLET - Thèse Strasbourg 1952

(45) C. WIPPLER, G. SCHEIBLING - J. Chim. Phys., *51*, 201 (1954)

(46) C.I. CARR, B.H. ZIMM - J. Chem. Phys., *18*, 1616 (1950)

(47) L.O. BROCKWAY, W.M. BRIGHT - J. Amer. Chem. Soc., *65*, 1551 (1943)

(48) N.L. PADDOCK, H.T. SEARLE - "Advances in Inorganic Chemistry" *1*, 347, Academic Press New York 1959

(49) K.H. MEYER, W. LOTMAR, G.W. PANKOW - Helv. Chim. Acta, *19*, 930 (1936)

(50) D.P. CRAIG - Chem. Soc., Special Publ. *12*, 342 (1958)

(51) D.P. CRAIG, N.L. PADDOCK - Nature, *181*, 1052 (1958)

(52) R. SCHENCK, G. ROMER - Ber. *57*, 1343 (1924)

(53) J.H. GLASTONE, J.D. HOLMES - J. Chem. Soc., *17*, 225 (1864)

(54) ibid. Ann. Chim. Phys., *3*, 465 (1864)

(55) M. GOEHRING, J. HEINKE - Z. Anorg. Chem., *278*, 53 (1955)

(56) K. JOHN, T. MOELLER - J. Amer. Chem. Soc., *82*, 2647 (1960)

(57) W. LANGE, G. VON KRUEGER - Ber., *65*, 1253 (1932)

(58) F. SEEL, J. LANGER - Angew. Chem., *68*, 461 (1956)

(59) A.C. CHAPMAN, W.S. HOLMES, N.L. PADDOCK, H.T. SEARLE - J. Chem. Soc., 1825 (1961)

(60) D. SCHMITZ-DUMONT, H. KULKENS - Z. Anorg. Chem., *238*, 189 (1938)

(61) D. SCHMITZ-DUMONT, A. BRASCHOS - Z. Anorg. Chem., *243*, 113 (1939)

(62) T. MOELLER, K. JOHN, F. TSANG - Chem. and Industr. *347*, (1961)

(63) G. BARTH-WEHRENALP, F. PARK, A. KOWASKT - U.S. Patent 2 975 028 (1961)

(64) F.G. CIAPETTA - Canadian Patent, 460 232 (1949)

(65) D. LIPKIN - U.S. Patent, 2 192 921 (1940)

(66) A.P. CARROLL, R.A. SHAW - Résultats non publiés

(67) M.S. CHANG, A.S. MATUSZKO - J. Amer. Chem. Soc., *82*, 5756 (1960)

(68) B. CAIN - *B*, 38, 2715

(69) RASHIG - Ann. Chem., *303*, 222

(70) W. GRIMME - Dissertation Westfälische Wilhelms Universität, Münster/ Westfalen 1926

(71) W. KÖNIG - J. Prakt. Chem., *69*, 105 (1906)

(72) B.W. FITZIMMONS, R.A. SHAW - Proc. Chem. Soc., *248*, (1961)

(73) I.I. BEZMAN, W.R. REED - J. Amer. Chem. Soc., *82*, 2167 (1960)

(74) BECKE, GOEHRING, KOCH - Chem. Ber. *92*, 1188 (1959)

(75) R. RATZ, M. HESS - Ber. *85*, 889 (1951)

(76) C.J. BROWN - J. Polymer Sci., *5*, 465 (1950)

(77) R. BERGADA - Bul. Soc. Chim. Fr., 2334 (1963)

(78) R. RÄTZ, H. SCHROEDER, H. ULRICH, E. KOBER, Ch. GRUNDMANN , J. Amer. Chem. Soc., *84*, 551 (1963)

(79) M.S. CHANG, A.S. MATUSZKO - Chem. and Indust., 410 (1962)

(80) General Dynamics Corps. U.S.A. Patent 3 121 704

(81) Walker Extract and Chemical Corp., U.S.A. Patent

(82) V.B. TOLSTOGUZON, S.M. ZHIVUKHIN, U.V. KIREEV - Brevet russe 158 415

(83) H. SHAPERKOTTER - Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität, Münster/Westfalen (1925)

(84) A.B. BURF, A.R. CARON - J. Amer. Chem. Soc., *81*, 836 (1959)

(85) D. KONECNY - J. Polymer Sci., *36*, 195 (1959)

(86) H.R. ALLCOCK, R.S. BEST - Can. J. Chem., *42*, 447 (1964)

(87) H.R. ALLOCK - J. Amer. Chem. Soc., *86*, (1964)

(88) J. PARROD, R. PORNIN - C.R. Acad. Sci., *258*, 3022 (1964) déposé sous forme de pli cacheté le 25.2.1963 (pli n° 14 368)

(89) ALLISON - J. Agric. Res., *28*, 1117 (1925)

(90) Mc. INTIRE, WINTERBERG - Agr. J. *42*, 543 (1950)

(91) BECKE, GOEHRING - Chem. Ber., *94*, 1501 (1961)

(92) BECKE, GOEHRING, FLUCK, LEHR - Z. Naturforsch., *17 b*, 126 (1962)

(93) GROENEVELD, VISSER, SEUTER - J. Inorg. Nuclear Chem., *8*, 245 (1958)

(94) GLEMSER, WYSZOMIRSKI - Naturwiss., *48*, 25 (1961)

(95) E. FLUCK - Z. Naturforsch., B *18*, 664 (1963)

(96) MONSANTO - Chem. Co., Brevet Canadien 650 509

(97) A. WENDE, D. SOEL - Z. Chem., *3*, 467 (1963)

(98) A.J. BILBO - Z. Naturforsch., *158*, 330 (1960)

(99) C.P. HABER, D.L. HERRING - J. Amer. Chem. Soc., *80*, 2116 (1958)

(100) V.V. KORSHAK - Vysokomol. Soedineniya, *2*, 277 (1960)

(101) H.T. SEARLE - Proc. Chem. Soc., *7*, (1959)

(102) R.A. SHAW - J. Polymer Sci., *50*, 21 (1961)

(103) K. TORIZUKA - J. Phys. Soc. Japan, *11*, 84 (1956)

(104) H. BEGITA, S. SATOU - Bul. Soc. Chem. Japan, *29*, 426 (1956)

(105) H. BEGITA, S. SATOU - J. Chem. Phys., *24*, 621 (1956)

(106) A. BESSON, G. ROSSET - C.R. Acad. Sci., *143*, 37 (1906)

(107) M. GOEHRING, H. HOHENSCHUTZ, R. APPEL - Z. Naturforsch., *9 b* 678 (1954)

(108) H. BODE, K. BUTON, G. LIENAU - Ber., *81*, 547 (1948)

(109) H. BODE, H. BACH - Ber. *75 b*, 215 (1942)

(110) V. CAGLIOTI, D. CORDISCHI, A. MELLE - Nature, *195*, 491 (1962)

(111) M.W. SPINDLER, R.L. VALE - Makromol. Chem., *43*, 231 (1961)

(112) T.R. MANLEY - Nature, *184*, 899 (1959)

(113) M. BECKE, GOEHRING, B. BOPPEL - Z. Anorg. allg. Chem., *322* , 239 (1957)

(114) G. TEST, L.F. AUDRIETH - Gazz. Chim. Ital. *90*, 1543 (1960)

(115) A.F. NIKOLAEV, ERTH-T'IEN WANG - Zh. Obshch. Khim., *34*, (6) 1833 (1964)

(116) B.B. SHELL - 643 057, Dép. 28.1.1964

(117) H.R. ALLCOCK, R.J. BEST - Can. J. Chem., *42*, 447 (1964)

(118) R.A. SHAW - Chem. and Indust., 412 (1959)

(119) E. GOLDSCHMIDT, B. DISHON - J. Polymer Sci., *3*, 481 (1948)

Ouvrages et articles généraux consultés

(120) S.R. VAN WAZER - "Phosphorous and its compounds" Interscience New York 1958

(121) L.F. AUDRIETH, R. STEINMANN, AD.F. TOY - Chem. Rev., *32*, 99 (1943)

(122) R.A. SHAW, B.W. FITZIMMONS, B.C. SMITH - Chem. Rev., *62*, 247 (1962)

(123) N.L. PADDOCK - Quaterly Rev., *XVIII*, 168 (1964)

(124) I.A. GRIBOVA, BAN-YUAN - Uspekhi Khim., *30*, 1 (1961)

(125) H.F. GARCIA-FERNANDEZ - Bul. Soc., Chim. Fr., 2459 (1961) "Les hétérocycles en chimie minérale I et II"

(126) P. PASCAL - "Nouveau traité de Chimie minérale" Ed. Masson (1960)

(127) "Les polymères minéraux" Symposium Int. tenu à Nottingham Angleterre 18-25.7.1961

(128) "Inorganic Polymers" F.G.A. STEONE, W.A.G. GRAHAM - Academic Press, New York

PLAN

Pages

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I - ACTION DES DIOLS SUR LES CHLOROPHOSPHAZENES SANS ADDITION DE BASE TERTIAIRE 11

I - Introduction bibliographique 12
II - Travaux personnels 15

A) Action des diols sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère en absence de pyridine 15

B) Action des diols sur les chlorures de phosphonitrile polymères 16

1/ Préparation et solubilisation du polymère 16
2/ Etude physique du polymère solubilisé 20
3/ Recherche d'une théorie expliquant la polymérisation et la réticulation des chlorophosphazènes 25

CHAPITRE II - ACTION DE DIALCOOLS ALIPHATIQUES OU DE DIPHENOLS SUR LES CHLOROPHOSPHAZENES EN MILIEU ALCALIN 33

I - Introduction bibliographique 34
II - Travaux personnels 36

A) Action des diols sur les cyclophosphazènes. Préparation d'esters spiraniques phosphazéniques 38

B) Propriétés chimiques des esters phosphonitriliques spiraniques précédents 56

C) Essais de préparation d'esters spiraniques polyphosphazéniques 61

CHAPITRE III - ESSAIS DE SYNTHESE D'IODOPHOSPHAZENES PROPRIETES OXYDANTES DES HALOGENOPHOSPHAZENES 65

I - Introduction bibliographique 66
II - Travaux personnels 67

Pages

A) Essais de synthèse d'iodophosphazènes. Préparation et propriétés de la iodo-N diméthylamine et de complexes métalliques en dérivant 70

B) Action des amines et diamines aromatiques sur des solutions de chlorure de phosphonitrile trimère dans la pyridine 73

C) Essais de réduction des cyclochlorophosphazènes 76

Conclusions générales 79

Bibliographie 81

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

"LA CHIMIE DES GAZ NOBLES"

Vu
Strasbourg, le 8 janvier 1965
Le Doyen
Georges MILLOT

Strasbourg, le 8 janvier 1965
Le Président de Thèse
C. SADRON

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 11 janvier 1965
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
M. BAYEN

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 141
1966